

日 本 国 特 許 庁  
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日            2 0 0 3 年   1 月 1 0 日  
Date of Application:

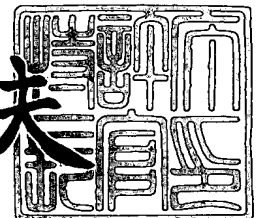
出 願 番 号            特 願 2 0 0 3 - 0 0 4 0 4 6  
Application Number:  
[ST. 10/C]:            [ J P 2 0 0 3 - 0 0 4 0 4 6 ]

出   願   人            富 士 写 真 フ ィ ル ム 株 式 会 社  
Applicant(s):

2 0 0 3 年 1 0 月 2 2 日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

今 井 康 夫



【書類名】 特許願

【整理番号】 FSP-04563

【提出日】 平成15年 1月10日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 G03C 1/498

【発明者】

【住所又は居所】 神奈川県南足柄市中沼 2 1 0 番地 富士写真フイルム株式会社内

【氏名】 中川 肇

【発明者】

【住所又は居所】 神奈川県南足柄市中沼 2 1 0 番地 富士写真フイルム株式会社内

【氏名】 塚田 芳久

【特許出願人】

【識別番号】 000005201

【氏名又は名称】 富士写真フイルム株式会社

【代理人】

【識別番号】 100079049

【弁理士】

【氏名又は名称】 中島 淳

【電話番号】 03-3357-5171

【選任した代理人】

【識別番号】 100084995

【弁理士】

【氏名又は名称】 加藤 和詳

【電話番号】 03-3357-5171

## 【選任した代理人】

【識別番号】 100085279

【弁理士】

【氏名又は名称】 西元 勝一

【電話番号】 03-3357-5171

## 【選任した代理人】

【識別番号】 100099025

【弁理士】

【氏名又は名称】 福田 浩志

【電話番号】 03-3357-5171

## 【手数料の表示】

【予納台帳番号】 006839

【納付金額】 21,000円

## 【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9800120

【プルーフの要否】 要

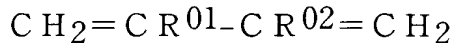
【書類名】 明細書

【発明の名称】 熱現像感光材料

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 支持体の同一面上に感光性ハロゲン化銀、非感光性有機銀塩、還元剤、及びバインダーを含有する熱現像感光材料において、該感光性ハロゲン化銀のヨウ化銀含有率が 5 モル%以上 1 0 0 モル%以下であり、該バインダーとして下記一般式 (M) で表されるモノマーを 1 0 質量%以上 7 0 質量%以下共重合したポリマーラテックスを含有することを特徴とする熱現像感光材料。

一般式 (M)



式中、 $\text{R}^{01}$ は、水素原子、炭素数 1 ～ 6 のアルキル基、ハロゲン原子、シアノ基を表し、 $\text{R}^{02}$ は、炭素数 1 ～ 6 のアルキル基、ハロゲン原子、シアノ基を表す。

( $\text{R}^{01}$ および $\text{R}^{02}$ は、水素原子、炭素数 1 ～ 6 のアルキル基、ハロゲン原子、シアノ基より選ばれる基であり、但し、 $\text{R}^{01}$ および $\text{R}^{02}$ が同時に水素原子であることはない。)

【請求項 2】 該感光性ハロゲン化銀のヨウ化銀含有率が 4 0 モル%以上 1 0 0 モル%以下であることを特徴とする請求項 1 に記載の熱現像感光材料。

【請求項 3】 該感光性ハロゲン化銀の平均粒子サイズが 5 n m 以上 8 0 n m 以下であることを特徴とする請求項 1 または請求項 2 に記載の熱現像感光材料。

【請求項 4】 該感光性ハロゲン化銀の平均粒子サイズが 5 n m 以上 4 0 n m 以下であることを特徴とする請求項 1 または請求項 2 に記載の熱現像感光材料。

【請求項 5】 該感光性ハロゲン化銀が前記有機銀塩の存在しないところで粒子形成されたものであることを特徴とする請求項 1 ～ 4 に記載の熱現像感光材料。

【請求項 6】 前記一般式 (M) において、 $\text{R}^{01}$ が水素原子であり、 $\text{R}^{02}$ がメチル基であることを特徴とする請求項 1 ～ 5 のいずれかに記載の熱現像感光材

料。

【請求項 7】 前記ポリマーラテックスが酸基を有するモノマーを 1 質量% 以上 20 質量% 以下共重合したポリマーラテックスであることを特徴とする請求項 1～6 のいずれかに記載の熱現像感光材料。

【請求項 8】 前記ポリマーラテックスのガラス転移温度が、 $-30^{\circ}\text{C}$ ～ $70^{\circ}\text{C}$  であることを特徴とする請求項 1～7 のいずれかに記載の熱現像感光材料。

【請求項 9】 前記ポリマーラテックスのガラス転移温度が、 $-10^{\circ}\text{C}$ ～ $35^{\circ}\text{C}$  であることを特徴とする請求項 1～7 のいずれかに記載の熱現像感光材料。

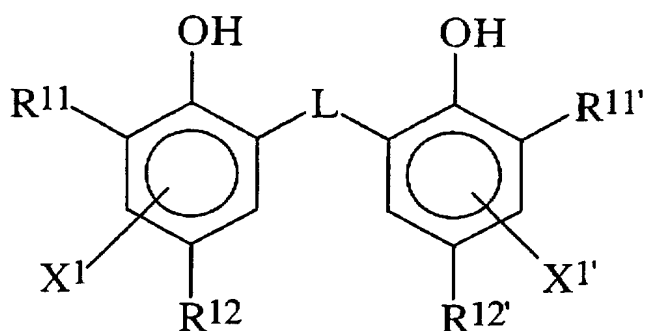
【請求項 10】 前記ポリマーラテックスがラテックス液当たりハロゲンイオンを 500 ppm 以下含有することを特徴とする請求項 1～9 のいずれかに記載の熱現像感光材料。

【請求項 11】 前記ポリマーラテックスがスチレンーイソプレン共重合ラテックスであることを特徴とする請求項 1～10 のいずれかに記載の熱現像感光材料。

【請求項 12】 前記還元剤が下記一般式 (R) で表される化合物であることを特徴とする請求項 1～11 のいずれかに記載の熱現像感光材料。

一般式 (R)

【化 1】



一般式 (R) において、 $R^{11}$  および  $R^{11'}$  は各々独立に炭素数 1～20 のアルキル基を表す。 $R^{12}$  および  $R^{12'}$  は各々独立に水素原子またはベンゼン環に置換可能な置換基を表す。L は -S- 基または -CH $R^{13}$ - 基を表す。 $R^{13}$  は水素原子または炭素数 1～20 のアルキル基を表す。 $X^1$  および  $X^{1'}$  は各々独立に水素原子または

ベンゼン環に置換可能な基を表す。

【請求項 13】 前記一般式 (R) で表される還元剤において、 $R^{11}$  および  $R^{11'}$  が各々独立に炭素数 3～15 の 2 級または 3 級のアルキル基であることを特徴とする請求項 12 に記載の熱現像感光材料。

【請求項 14】 現像促進剤を含有することを特徴とする請求項 1～13 のいずれかに記載の熱現像感光材料。

【請求項 15】 前記現像促進剤として下記一般式 (A-1) で表される化合物を含有することを特徴とする請求項 14 に記載の熱現像感光材料。

一般式 (A-1)

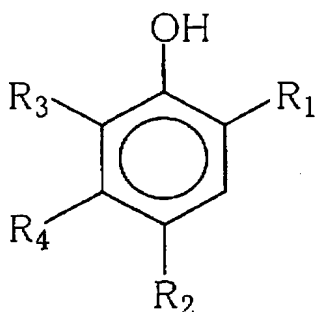


(式中、 $Q_1$  は炭素原子で  $-NH-NH-Q_2$  と結合する芳香族基、またはヘテロ環基を表し、 $Q_2$  はカルバモイル基、アシル基、アルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、スルホニル基、またはスルファモイル基を表す。)

【請求項 16】 前記現像促進剤として下記一般式 (A-2) で表される化合物を含有することを特徴とする請求項 14 に記載の熱現像感光材料。

一般式 (A-2)

【化 2】



一般式 (A-2) において  $R_1$  はアルキル基、アシル基、アシルアミノ基、スルホンアミド基、アルコキシカルボニル基、カルバモイル基を表す。 $R_2$  は水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アルキルチオ基、アリールチオ基、アシルオキシ基、炭酸エステル基を表す。 $R_3$ 、 $R_4$  はそれぞれ一般式 (A-1) の置換基例で挙げたベンゼン環に置換可能な基を表す。

。R<sub>3</sub>とR<sub>4</sub>は互いに連結して縮合環を形成してもよい。

【請求項 17】 かぶり防止剤として有機ポリハロゲン化合物を含有することを特徴とする請求項 1～16 のいずれかに記載の熱現像感光材料。

【請求項 18】 前記有機ポリハロゲン化合物が下記一般式 (H) で表される化合物であることを特徴とする請求項 17 に記載の熱現像感光材料。

一般式 (H)



式中、Qはアルキル基、アリール基またはヘテロ環基を表し、Yは2価の連結基を表し、nは0または1を表し、Z<sub>1</sub>およびZ<sub>2</sub>はハロゲン原子を表し、Xは水素原子または電子求引性基を表す。

【請求項 19】 1電子酸化されて生成する1電子酸化体が1電子もしくはそれ以上の電子を放出しうる化合物を含有することを特徴とする請求項 1～18 のいずれかに記載の熱現像感光材料。

【請求項 20】 レーザー露光されることを特徴とする請求項 1～19 のいずれかに記載の熱現像感光材料。

【請求項 21】 前記レーザーが半導体レーザーであることを特徴とする請求項 20 に記載の熱現像感光材料。

【請求項 22】 前記半導体レーザーが350nm～440nmに発光ピーク強度を有し、1mW/mm<sup>2</sup>以上の照度を有することを特徴とする請求項 21 に記載の熱現像感光材料。

#### 【発明の詳細な説明】

##### 【0001】

#### 【発明の属する技術分野】

本発明は熱現像感光材料に関し、特にヨウ化銀含量の高いハロゲン化銀乳剤を用いた熱現像感光材料に関するものであり、感度が大幅に改善され、かつ低かぶりで現像処理後の画像保存性が優れた熱現像感光材料に関するものである。

##### 【0002】

#### 【従来の技術】

近年、医療分野や印刷製版分野において環境保全、省スペースの観点から写

真現像処理のドライ化が強く望まれている。これらの分野では、デジタル化が進展し、画像情報をコンピューターに取り込み、保存、そして必要な場合には加工し、通信によって必要な場所で、レーザー・イメージセッターまたはレーザー・イメージャーにより感光材料に出力し、現像して画像をその場で作成するシステムが急速に広がってきている。感光材料としては、高い照度のレーザー露光で記録することができ、高解像度および鮮鋭さを有する鮮明な黒色画像を形成することが必要とされている。このようなデジタル・イメージング記録材料としては、インクジェットプリンター、電子写真など顔料、染料を利用した各種ハードコピーシステムが一般画像形成システムとして流通しているが、医療用画像のように診断能力を決定する画質（鮮鋭度、粒状性、階調、色調）の点、記録スピード（感度）の点で、不満足であり、従来の湿式現像の医療用銀塩フィルムを代替できるレベルに到達していない。

#### 【 0 0 0 3 】

一方、有機銀塩を利用した熱画像形成システムが知られている（例えば、特許文献 1、2、および非特許文献 1 参照。）。特に、熱現像感光材料は、一般に、感光性ハロゲン化銀、還元剤、還元可能な銀塩（例、有機銀塩）、必要により銀の色調を制御する色調剤を、バインダーのマトリックス中に分散した感光性層を有している。

#### 【 0 0 0 4 】

熱現像感光材料は、画像露光後、高温（例えば 8 0 ℃ 以上）に加熱し、ハロゲン化銀あるいは還元可能な銀塩（酸化剤として機能する）と還元剤との間の酸化還元反応により、黒色の銀画像を形成する。酸化還元反応は、露光で発生したハロゲン化銀の潜像の触媒作用により促進される。その結果、露光領域に黒色の銀画像が形成される。熱現像感光材料は、をはじめとする多くの文献に開示され（例えば、特許文献 3、4 参照。）、また、実用的には医療用画像形成システムとして富士メディカルドライイメージャー FM-DP L が発売された。

#### 【 0 0 0 5 】

この様な有機銀塩を利用した画像形成システムは、定着工程がないため現像処理後の画像保存性、特に光が当たったときのプリントアウトの悪化が大きな問題



であった。このプリントアウトを改良する手段として有機銀塩をコンバージョンすることによって形成したヨウ化銀を利用する方法が特許文献に開示されている（例えば、特許文献 5，6 参照。）。しかしながらここで開示されたような有機銀塩をヨードでコンバージョンする方法では十分な感度を得ることが出来ず現実のシステムを組むことは困難であった。その他ヨウ化銀を利用した感材としてはいくつかの特許文献に記載があるが、いずれも十分な感度・かぶりレベルを達成できておらず、レーザー露光感材としての実用に耐えるものではなかった（特許文献 7～11 参照。）。

#### 【0 0 0 6】

ヨウ化銀写真乳剤の感度を増加させる手段としては、学術文献などにおいて、亜硝酸ナトリウム、ピロガロール、ハイドロキノンなどのハロゲン受容体や硝酸銀水溶液への浸漬や、p A g 7. 5 で硫黄増感することなどにより、増感することが知られていた（例えば、非特許文献 2～4 参照。）。しかし、実施例に示した様にこれらのハロゲン受容体の増感効果は、本発明が対象とする熱現像感光材料においてはその効果は非常に小さく極めて不十分であった。そのために、高ヨウ化銀を用いた熱現像感光材料において大幅に感度が増加できる技術の開発が熱望されてきた。

#### 【0 0 0 7】

一方、有機銀塩を利用した熱現像感光材料の製造においては、溶剤塗布により製造する方法と、主バインダーとしてポリマー微粒子水分散物を含有する塗布液を塗布・乾燥して製造する方法が知られている（例えば、特許文献 12、および特許文献 13 参照。）。後者の方法は溶剤の回収等の工程が不要なため製造設備が簡単であり、かつ大量生産に有利である。

しかしながら、ヨウ化銀写真乳剤を用いた熱現像感光材料において、ポリマー微粒子をバインダーとして利用すると、さらに感度が低く、また画像濃度が低い問題を有していることが判明し、更なる技術改良が求められた。

#### 【0 0 0 8】

##### 【特許文献 1】

米国特許第 3 1 5 2 9 0 4 号公報

## 【特許文献 2】

米国特許第 3 4 5 7 0 7 5 号公報

## 【特許文献 3】

米国特許第 2910377 号公報

## 【特許文献 4】

特公昭第 43-4924 号公報

## 【特許文献 5】

米国特許第 6143488 号公報

## 【特許文献 6】

EP0922995 号公報

## 【特許文献 7】

W097-48014 号公報

## 【特許文献 8】

W048015 号公報

## 【特許文献 9】

米国特許第 6165705 号公報

## 【特許文献 1 0】

特開平第 8-297345 号公報

## 【特許文献 1 1】

特許第 2785129 号公報

## 【特許文献 1 2】

特開第 2 0 0 2 - 2 2 9 1 4 9 号公報

## 【特許文献 1 3】

特表平第 1 1 - 5 0 9 3 3 2 号公報

## 【非特許文献 1】

D. クロスターベール(Klosterboer) 著、「熱によって処理される銀システム(Thermally Processed Silver Systems)」(イメージング・プロセッシーズ・アンド・マテリアルズ(Imaging Processes and Materials)Nebllette 第 8 版、スタージ(Sturge)、V. ウォールワース(Walworth)、A. シェップ(Shepp) 編集、第 9

章、第279頁、1989年)

【非特許文献2】

ジャーナル オブ フォトグラフィック サイエンス、8巻、119頁、1960年発行

【非特許文献3】

ジャーナル オブ フォトグラフィック サイエンス、28巻、163頁、1980年発行

【非特許文献4】

フォトグラフィック サイエンス アンド エンジニアリング、5巻、216頁、1961年発行

【0009】

【発明が解決しようとする課題】

従って本発明の目的は、高感度で、画像保存性に優れた熱現像感光材料を提供することにある。

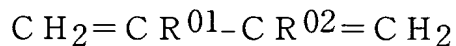
【0010】

【課題を解決するための手段】

本発明の目的は、以下の熱現像感光材料によって達成された。

1) 支持体の同一面上に感光性ハロゲン化銀、非感光性有機銀塩、還元剤、及びバインダーを含有する熱現像感光材料において、該感光性ハロゲン化銀のヨウ化銀含有率が40モル%以上100モル%以下であり、該バインダーとして下記一般式(M)で表されるモノマーを10質量%以上70質量%以下共重合したポリマーを含有することを特徴とする熱現像感光材料。

一般式(M)



式中、R<sup>01</sup>は、水素原子、炭素数1～6のアルキル基、ハロゲン原子、シアノ基を表し、R<sup>02</sup>は、炭素数1～6のアルキル基、ハロゲン原子、シアノ基を表す。

(R<sup>01</sup>およびR<sup>02</sup>は、水素原子、炭素数1～6のアルキル基、ハロゲン原子、シアノ基より選ばれる基であり、但し、R<sup>01</sup>およびR<sup>02</sup>が同時に水素原子であるこ

とはない。)

【0011】

- 2) 該感光性ハロゲン化銀のヨウ化銀含有率が90モル%以上100モル%以下であることを特徴とする1)に記載の熱現像感光材料。
- 3) 該感光性ハロゲン化銀の平均粒子サイズが5nm以上90nm以下であることを特徴とする1)または2)に記載の熱現像感光材料。
- 4) 該感光性ハロゲン化銀の平均粒子サイズが5nm以上55nm以下であることを特徴とする1)または2)に記載の熱現像感光材料。
- 5) 該感光性ハロゲン化銀が前記有機銀塩の存在しないところで粒子形成されたものであることを特徴とする請求項1～4に記載の熱現像感光材料。
- 6) 前記一般式(M)において、R<sup>01</sup>が水素原子であり、R<sup>02</sup>がメチル基であることを特徴とする1)～5)のいずれかに記載の熱現像感光材料。
- 7) 前記ポリマーが酸基を有するモノマーを1質量%以上20質量%以下共重合したポリマーであることを特徴とする1)～6)のいずれかに記載の熱現像感光材料。

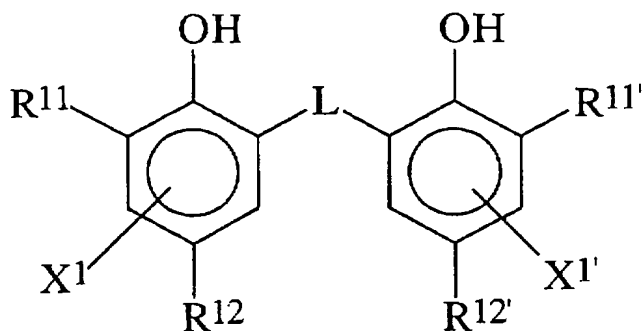
【0012】

- 8) 前記ポリマーのガラス転移温度が、-30℃～70℃であることを特徴とする1)～7)のいずれかに記載の熱現像感光材料。
- 9) 前記ポリマーのガラス転移温度が、-10℃～35℃であることを特徴とする1)～7)のいずれかに記載の熱現像感光材料。
- 10) 前記ポリマーラテックスがラテックス液当たりハロゲンイオンを500ppm以下含有することを特徴とする1)～9)のいずれかに記載の熱現像感光材料。
- 11) 前記ポリマーラテックスがスチレン-イソプレン共重合ラテックスであることを特徴とする1)～10)のいずれかに記載の熱現像感光材料。
- 12) 前記還元剤が下記一般式(R)で表される化合物であることを特徴とする1)～11)のいずれかに記載の熱現像感光材料。

【0013】

一般式(R)

## 【化 3】



## 【0014】

一般式 (R) において、 $R^{11}$  および  $R^{11'}$  は各々独立に炭素数 1～20 のアルキル基を表す。 $R^{12}$  および  $R^{12'}$  は各々独立に水素原子またはベンゼン環に置換可能な置換基を表す。 $L$  は  $-S-$  基または  $-CHR^{13}-$  基を表す。 $R^{13}$  は水素原子または炭素数 1～20 のアルキル基を表す。 $X^1$  および  $X^{1'}$  は各々独立に水素原子またはベンゼン環に置換可能な基を表す。

13) 前記一般式 (R) で表される還元剤において、 $R^{11}$  および  $R^{11'}$  が各々独立に炭素数 3～15 の 2 級または 3 級のアルキル基であることを特徴とする 12) に記載の熱現像感光材料。

14) 現像促進剤を含有することを特徴とする 1)～13) のいずれかに記載の熱現像感光材料。

15) 前記現像促進剤として下記一般式 (A-1) で表される化合物を含有することを特徴とする 14) に記載の熱現像感光材料。

一般式 (A-1)



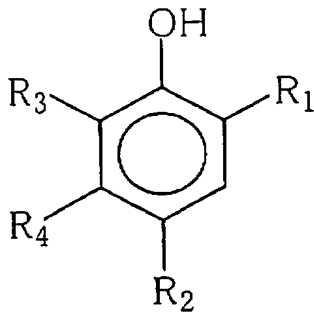
(式中、 $Q_1$  は炭素原子で  $-NH-NH-Q_2$  と結合する芳香族基、またはヘテロ環基を表し、 $Q_2$  はカルバモイル基、アシル基、アルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、スルホニル基、またはスルファモイル基を表す。)

16) 前記現像促進剤として下記一般式 (A-2) で表される化合物を含有することを特徴とする 14) に記載の熱現像感光材料。

## 【0015】

一般式 (A-2)

【化 4】



【0016】

一般式 (A-2) において  $R_1$  はアルキル基、アシル基、アシルアミノ基、スルホンアミド基、アルコキシカルボニル基、カルバモイル基を表す。 $R_2$  は水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アルキルチオ基、アリールチオ基、アシルオキシ基、炭酸エステル基を表す。 $R_3$ 、 $R_4$  はそれぞれ一般式 (A-1) の置換基例で挙げたベンゼン環に置換可能な基を表す。 $R_3$  と  $R_4$  は互いに連結して縮合環を形成してもよい。

17) かぶり防止剤として有機ポリハロゲン化合物を含有することを特徴とする 1) ~ 16) のいずれかに記載の熱現像感光材料。

18) 前記有機ポリハロゲン化合物が下記一般式 (H) で表される化合物であることを特徴とする 17) に記載の熱現像感光材料。

一般式 (H)



式中、 $Q$  はアルキル基、アリール基またはヘテロ環基を表し、 $Y$  は 2 価の連結基を表し、 $n$  は 0 または 1 を表し、 $Z_1$  および  $Z_2$  はハロゲン原子を表し、 $X$  は水素原子または電子求引性基を表す。

19) 1 電子酸化されて生成する 1 電子酸化体が 1 電子もしくはそれ以上の電子を放出しうる化合物を含有することを特徴とする 1) ~ 18) のいずれかに記載の熱現像感光材料。

20) レーザー露光されることを特徴とする 1) ~ 19) のいずれかに記載の

熱現像感光材料。

21) 前記レーザーが半導体レーザーであることを特徴とする20)に記載の熱現像感光材料。

22) 前記半導体レーザーが350nm～440nmに発光ピーク強度を有し、1mW/mm<sup>2</sup>以上の照度を有することを特徴とする21)に記載の熱現像感光材料。

#### 【0017】

##### 【発明の実施の形態】

以下に本発明を詳細に説明する。

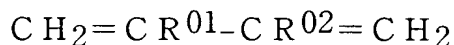
本発明の熱現像感光材料は、支持体の同一面上に感光性ハロゲン化銀、非感光性有機銀塩、還元剤、及びバインダーを含有する画像形成層を有する。必要に応じて、さらに非感光性層、例えば表面保護層、あるいは画像形成層と表面保護層の間の中間層を有しても良い。表面保護層は1層であっても2層以上の複数の層より形成されても良い。また、画像形成層とは支持体の反対面にバック層やバック保護層を有しても良い。

#### 【0018】

(バインダーの説明)

本発明においては、画像形成層のバインダーとして、下記一般式(M)で表されるモノマーを10質量%以上70質量%以下共重合したポリマーが用いられる。

一般式 (M)



式中、R<sup>01</sup>およびR<sup>02</sup>は、水素原子、炭素数1～6のアルキル基、ハロゲン原子、シアノ基より選ばれる基であり、但し、R<sup>01</sup>およびR<sup>02</sup>が同時に水素原子であることはない。

#### 【0019】

R<sup>01</sup>およびR<sup>02</sup>の好ましいアルキル基としては、炭素数1～4のアルキル基であり、より好ましくは炭素数1～2のアルキル基である。ハロゲン原子としては、フッ素原子、塩素原子、臭素原子が好ましく、塩素原子がさらに好ましい。

R<sup>01</sup>およびR<sup>02</sup>として、特に好ましくは、一方が水素原子で他方がメチル基、もしくは塩素原子である。

#### 【0020】

本発明の一般式 (M) で表されるモノマーの具体例としては、2-エチル-1, 3-ブタジエン、2-n-プロピル-1, 3-ブタジエン、2, 3-ジメチル-1, 3-ブタジエン、2-メチル-1, 3-ブタジエン、2-クロル-1, 3-ブタジエン、1-ブロム-1, 3-ブタジエン、2-フルオロ-1, 3-ブタジエン、2, 3-ジクロル-1, 3-ブタジエン、2-シアノ-1, 3-ブタジエンがあげられる。

#### 【0021】

本発明のバインダーは一般式 (M) で表されるモノマーを共重合したポリマーであり、該ポリマーににおける一般式 (M) で表されるモノマーの共重合比率は、10～70質量%であり、好ましくは、15～65質量%あり、より好ましくは20～60質量%である。一般式 (M) で表されるモノマーの共重合比率が10質量%未満であると、バインダーの融着成分が減少し、加工脆性が悪化する。また、一般式 (M) で表されるモノマーの共重合比率が70質量%を超えると、バインダーの融着成分が増加し、バインダーの運動性が上昇するため、画像保存性が悪化する。

#### 【0022】

本発明において、一般式 (M) で表されるモノマーと共重合され得る他のモノマーとしては、特に制限はなく、通常のラジカル重合又はイオン重合法で重合可能なものであれば、好適に用いることができる。好ましく用いることができるモノマーとして、下記に示すモノマー群 (a) ～ (j) から独立かつ自由に組み合わせて選択することができる。

#### 【0023】

ーモノマー群 (a) ～ (j) ー

(a) 共役ジエン類: 1, 3-ブタジエン、1, 3-ペンタジエン、1-フェニル-1, 3-ブタジエン、1- $\alpha$ -ナフチル-1, 3-ブタジエン、1- $\beta$ -ナフチル-1, 3-ブタジエン、1-ブロム-1, 3-ブタジエン、1-クロル



- 1, 3-ブタジエン、1, 1, 2-トリクロル-1, 3-ブタジエン、シクロペンタジエン等。

(b) オレフィン類：エチレン、プロピレン、塩化ビニル、塩化ビニリデン、6-ヒドロキシ-1-ヘキセン、4-ペンテン酸、8-ノネン酸メチル、ビニルスルホン酸、トリメチルビニルシラン、トリメトキシビニルシラン、1, 4-ジビニルシクロヘキサン、1, 2, 5-トリビニルシクロヘキサン等

(c)  $\alpha$ ,  $\beta$ -不飽和カルボン酸及びその塩類：アクリル酸、メタクリル酸、イタコン酸、マレイン酸、アクリル酸ナトリウム、メタクリル酸アンモニウム、イタコン酸カリウム等。

#### 【0024】

(d)  $\alpha$ ,  $\beta$ -不飽和カルボン酸エステル類：アルキルアクリレート（例えば、メチルアクリレート、エチルアクリレート、ブチルアクリレート、シクロヘキシルアクリレート、2-エチルヘキシルアクリレート、ドデシルアクリレート等）、置換アルキルアクリレート（例えば、2-クロロエチルアクリレート、ベンジルアクリレート、2-シアノエチルアクリレート等）、アルキルメタクリレート（例えば、メチルメタクリレート、ブチルメタクリレート、2-エチルヘキシルメタクリレート、ドデシルメタクリレート等）、置換アルキルメタクリレート（例えば、2-ヒドロキシエチルメタクリレート、グリシジルメタクリレート、グリセリンモノメタクリレート、2-アセトキシエチルメタクリレート、テトラヒドロフルフリルメタクリレート、2-メトキシエチルメタクリレート、ポリプロピレングリコールモノメタクリレート（ポリオキシプロピレンの付加モル数=2ないし100のもの）、3-N, N-ジメチルアミノプロピルメタクリレート、クロロ-3-N, N, N-トリメチルアンモニオプロピルメタクリレート、2-カルボキシエチルメタクリレート、3-スルホプロピルメタクリレート、4-オキシスルホブチルメタクリレート、3-トリメトキシシリルプロピルメタクリレート、アリルメタクリレート、2-イソシアナトエチルメタクリレート等）、不飽和ジカルボン酸の誘導体（例えば、マレイン酸モノブチル、マレイン酸ジメチル、イタコン酸モノメチル、イタコン酸ジブチル等）、多官能エステル類（例えばエチレングリコールジアクリレート、エチレングリコールジメタクリレ

ート、1, 4-シクロヘキサンジアクリレート、ペンタエリスリトールテトラメタクリレート、ペンタエリスリトールトリアクリレート、トリメチロールプロパントリアクリレート、トリメチロールエタントリアクリレート、ジペンタエリスリトールペンタメタクリレート、ペンタエリスリトールヘキサアクリレート、1, 2, 4-シクロヘキサントトラメタクリレート等)。

#### 【0025】

(e)  $\beta$ -不飽和カルボン酸のアミド類：例えばアクリルアミド、メタクリルアミド、N-メチルアクリルアミド、N, N-ジメチルアクリルアミド、N-メチル-N-ヒドロキシエチルメタクリルアミド、N-tertブチルアクリルアミド、N-tertオクチルメタクリルアミド、N-シクロヘキシルアクリルアミド、N-フェニルアクリルアミド、N-(2-アセトアセトキシエチル)アクリルアミド、N-アクリロイルモルフォリン、ジアセトンアクリルアミド、イタコン酸ジアミド、N-メチルマレイミド、2-アクリルアミド-メチルプロパンスルホン酸、メチレンビスアクリルアミド、ジメタクリロイルピペラジン等

(f) 不飽和ニトリル類：アクリロニトリル、メタクリロニトリル等。

(g) スチレン及びその誘導体：スチレン、ビニルトルエン、p-tertブチルスチレン、ビニル安息香酸、ビニル安息香酸メチル、 $\alpha$ -メチルスチレン、p-クロロメチルスチレン、ビニルナフタレン、p-ヒドロキシメチルスチレン、p-スチレンスルホン酸ナトリウム塩、p-スチレンスルフィン酸カリウム塩、p-アミノメチルスチレン、1, 4-ジビニルベンゼン等。

(h) ビニルエーテル類：メチルビニルエーテル、ブチルビニルエーテル、メトキシエチルビニルエーテル等。

(i) ビニルエステル類：酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、安息香酸ビニル、サリチル酸ビニルクロロ酢酸ビニル等。

(j) その他の重合性単量体：N-ビニルイミダゾール、4-ビニルピリジン、N-ビニルピロリドン、2-ビニルオキサゾリン、2-イソプロペニルオキサゾリン、ジビニルスルホン等。

#### 【0026】

本発明の一般式 (M) で表されるモノマーを共重合させたポリマーの好ましい

例としては、スチレンとの共重合体（例えばランダム共重合体、ブロック共重合体等）、スチレンおよびブタジエンとの共重合体（例えばランダム共重合体、ブタジエンーイソプレナースチレンブロック共重合体、スチレンーブタジエンーイソプレナースチレンブロック共重合体等）、エチレンープロピレンとの共重合体、アクリロニトリルとの共重合体、イソブチレンとの共重合体、アクリル酸エステルとの共重合体（例えばアクリル酸エステルとしては、アクリル酸エチル、アクリル酸ブチル等）、及びアクリル酸エステルおよびアクリロニトリルとの共重合体（アクリル酸エステルとしては前記と同様なものが使用できる）を挙げることができ、この中でも、スチレンとの共重合体が最も好ましい。

#### 【0027】

また、本発明のポリマーは、これらの組成に、さらに酸基を有するモノマーを共重合するのが好ましい。酸基としては、カルボキシル酸、スルホン酸、リン酸が好ましい。酸基の共重合比率は、1～20質量%が好ましく、より好ましくは1～10質量%である。

酸基を有するモノマーの具体例としては、アクリル酸、メタクリル酸、イタコン酸、p-スチレンスルホン酸ナトリウム塩、イソピレンスルホン酸、ホスホリルエチルメタクリレートなどが挙げられる。

#### 【0028】

本発明のバインダーには、前記一般式（M）で表されるモノマーとの共重合体ポリマーとともにいかなるポリマーも併用しても良い。併用することのできるポリマーとしては、透明又は半透明で、一般に無色であり、天然樹脂やポリマー及びコポリマー、合成樹脂やポリマー及びコポリマー、その他フィルムを形成する媒体、例えば、ゼラチン類、ゴム類、ポリ（ビニルアルコール）類、ヒドロキシエチルセルロース類、セルロースアセテート類、セルロースアセテートブチレート類、ポリ（ビニルピロリドン）類、カゼイン、デンプン、ポリ（アクリル酸）類、ポリ（メチルメタクリル酸）類、ポリ（塩化ビニル）類、ポリ（メタクリル酸）類、スチレンー無水マレイン酸共重合体類、スチレンーアクリロニトリル共重合体類、スチレンーブタジエン共重合体類、ポリ（ビニルアセタール）類（例えば、ポリ（ビニルホルマール）及びポリ（ビニルブチラール））、ポリ（エス

テル) 類、ポリ (ウレタン) 類、フェノキシ樹脂、ポリ (塩化ビニリデン) 類、ポリ (エポキシド) 類、ポリ (カーボネート) 類、ポリ (酢酸ビニル) 類、ポリ (オレフィン) 類、セルロースエステル類、ポリ (アミド) 類がある。バインダーは水又は有機溶媒またはエマルションから被覆形成してもよい。

### 【 0 0 2 9 】

本発明のバインダーは、加工脆性と画像保存性の点でガラス転移温度 (T<sub>g</sub>) が - 3 0 ℃ ~ 7 0 ℃ の範囲のものが好ましく、より好ましくは - 1 0 ℃ ~ 5 0 ℃ の範囲、さらに好ましくは 0 ℃ ~ 4 0 ℃ の範囲である。バインダーとして 2 種以上のポリマーをブレンドして用いることも可能で、この場合、組成成分を考慮し加重平均した T<sub>g</sub> が上記の範囲に入ることが好ましい。また、相分離した場合やコアシェル構造を有する場合にはそれぞれの相の T<sub>g</sub> が上記の範囲に入ることが好ましい。

### 【 0 0 3 0 】

このガラス転移温度 (T<sub>g</sub>) は下記式で計算することができる。

$$1/T_g = \sum (X_i/T_{gi})$$

ここでは、ポリマーは i = 1 から n までの n 個のモノマー成分が共重合しているとする。X<sub>i</sub> は i 番目のモノマーの重量分率 (Σ X<sub>i</sub> = 1)、T<sub>gi</sub> は i 番目のモノマーの単独重合体のガラス転移温度 (絶対温度) である。ただし Σ は i = 1 から n までの和をとる。尚、各モノマーの単独重合体ガラス転移温度の値 (T<sub>gi</sub>) は Polymer Handbook (3rd Edition) (J. Brandrup, E. H. Immergut 著 (Wiley-Interscience, 1989)) の値を採用した。

### 【 0 0 3 1 】

本発明のバインダーに用いられるポリマーは、溶液重合法、懸濁重合法、乳化重合法、分散重合法、アニオン重合法、カチオン重合等により容易に得ることができるが、ラテックスとして得られる乳化重合法が最も好ましい。乳化重合法は、例えば、水、或いは、水と水に混和し得る有機溶媒 (例えばメタノール、エタノール、アセトン等) との混合溶媒を分散媒とし、分散媒に対して 5 ~ 1 5 0 質量% のモノマー混合物と、モノマー総量に対して乳化剤と重合開始剤を用い、3 0 ~ 1 0 0 ℃ 程度、好ましくは 6 0 ~ 9 0 ℃ で 3 ~ 2 4 時間、攪拌下重合させる

ことにより行われる。分散媒、モノマー濃度、開始剤量、乳化剤量、分散剤量、反応温度、モノマー添加方法等の諸条件は、使用するモノマーの種類を考慮し、適宜設定される。また、必要に応じて分散剤を用いることが好ましい。

#### 【0032】

乳化重合法は、一般的には次に示す文献に従って行うことができる。「合成樹脂エマルジョン（奥田平、稲垣寛編集、高分子刊行会発行（1978））」、「合成ラテックスの応用（杉村孝明、片岡靖男、鈴木聡一、笠原啓司編集、高分子刊行会発行（1993））」、「合成ラテックスの化学（室井宗一著、高分子刊行会発行（1970））」。本発明のポリマーラテックスを合成する乳化重合法において、一括重合法、モノマー（連続・分割）添加法、エマルジョン添加法、シード重合法などを選択することができ、ラテックスの生産性の観点から一括重合法、モノマー（連続・分割）添加法、エマルジョン添加法が好ましい。

#### 【0033】

前記重合開始剤としてはラジカル発生能があればよく、過硫酸塩や過酸化水素などの無機過酸化物、日本油脂（株）有機過酸化物カタログなどに記載の過酸化物および和光純薬工業（株）アゾ重合開始剤カタログなどに記載のアゾ化合物を用いることができる。その中でも、過硫酸塩などの水溶性過酸化物および和光純薬工業（株）アゾ重合開始剤カタログなどに記載の水溶性アゾ化合物が好ましく、過硫酸アンモニウム、過硫酸ナトリウム、過硫酸カリウム、アゾビス（2-メチルプロピオンアミジン）塩酸塩、アゾビス（2-メチル-N-（2-ヒドロキシエチル）プロピオンアミド）、アゾビスシアノ吉草酸がより好ましく、特に、過硫酸アンモニウム、過硫酸ナトリウム、過硫酸カリウムなどの過酸化物が画像保存性、溶解性、コストの観点から好ましい。

#### 【0034】

前記重合開始剤の添加量としては、重合開始剤がモノマー総量に対して0.3質量%～2.0質量%であることが好ましく、0.4質量%～1.75質量%であることがより好ましく、0.5質量%～1.5質量%であることが特に好ましい。この重合開始剤量が0.3質量%未満であると画像保存性が低下し、2.0%を超えるとラテックスが凝集しやすくなり塗布性を低下させる。

**【 0 0 3 5 】**

前記重合乳化剤としては、アニオン性界面活性剤、ノニオン性界面活性剤、カチオン性界面活性剤、両性界面活性剤のいずれも用いることができるが、アニオン性界面活性剤が分散性と画像保存性の観点から好ましく、少量で重合安定性が確保でき、加水分解耐性もあることからスルホン酸型アニオン界面活性剤がより好ましく、ペレックス S S - H (花王(株))に代表される長鎖アルキルジフェニルエーテルジスルホン酸塩がさらに好ましく、パイオニン A - 4 3 - S (竹本油脂(株))のような低電解質タイプが特に好ましい。

**【 0 0 3 6 】**

前記重合乳化剤として、スルホン酸型アニオン界面活性剤がモノマー総量に対して 0. 1 質量% ~ 1 0. 0 質量% 使用されていることが好ましく、0. 2 質量% ~ 7. 5 質量% 使用されていることがより好ましく、0. 3 質量% ~ 5. 0 質量% 使用されていることが特に好ましい。この重合乳化剤が 0. 1 質量% 未満であると乳化重合時の安定性を確保できず、1 0. 0 % を超えると画像保存性が低下する。

**【 0 0 3 7 】**

本発明に用いられるポリマーラテックスの合成には、キレート剤を使用するのが好ましい。キレート剤は、鉄イオンなど金属イオンやカルシウムイオンなどのアルカリ土類金属イオンなどの多価イオンを配位(キレート)できる化合物であり、特公平6-8956号、米国特許5053322号、特開平4-73645号、特開平4-127145号、特開平4-247073号、特開平4-305572号、特開平6-11805号、特開平5-173312号、特開平5-66527号、特開平5-158195号、特開平6-118580号、特開平6-110168号、特開平6-161054号、特開平6-175299号、特開平6-214352号、特開平7-114161号、特開平7-114154号、特開平7-120894号、特開平7-199433号、特開平7-306504号、特開平9-43792号、特開平8-314090号、特開平10-182571号、特開平10-182570号、特開平11-190892号に記載の化合物を用いることができる。

**【 0 0 3 8 】**

前記キレート剤としては、無機キレート化合物(トリポリリン酸ナトリウム、

ヘキサメタリン酸ナトリウム、テトラポリリン酸ナトリウム等)、アミノポリカルボン酸系キレート化合物(ニトリロトリ三酢酸、エチレンジアミン四酢酸等)、有機ホスホン酸系キレート化合物(Research Disclosure 18170号、特開昭52-102726号、同53-42730号、同56-97347号、同54-121127号、同55-4024号、同55-4025号、同55-29883号、同55-126241号、同55-65955号、同55-65956号、同57-179843号、同54-61125号、及び西独特許1045373号などに記載の化合物)、ポリフェノール系キレート剤、ポリアミン系キレート化合物など好ましく、アミノポリカルボン酸誘導体が特に好ましい。

### 【0039】

前記アミノポリカルボン酸誘導体の好ましい例としては、「EDTA(一コンプレキサンの化学)」(南江堂、1977年)の付表の化合物があげられ、またこれら化合物のカルボキシル基の一部がナトリウムやカリウムなどのアルカリ金属塩やアンモニウム塩など置換されてもよい。特に好ましいアミノカルボン酸誘導体としては、イミノ二酢酸、N-メチルイミノ二酢酸、N-(2-アミノエチル)イミノ二酢酸、N-(カルバモイルメチル)イミノ二酢酸、ニトリロ三酢酸、エチレンジアミン-N,N'-二酢酸、エチレンジアミン-N,N'-ジ- $\alpha$ -プロピオン酸、エチレンジアミン-N,N'-ジ- $\beta$ -プロピオン酸、N,N'-エチレン-ビス( $\alpha$ -o-ヒドロキシフェニル)グリシン、N,N'-ジ(2-ヒドロキシベンジル)エチレンジアミン-N,N'-二酢酸、エチレンジアミン-N,N'-二酢酸-N,N'-ジアセトヒドロキサム酸、N-ヒドロキシエチルエチレンジアミン-N,N',N'-三酢酸、エチレンジアミン-N,N,N',N'-四酢酸、1,2-プロピレンジアミン-N,N,N',N'-四酢酸、d,1-2,3-ジアミノブタン-N,N,N',N'-四酢酸、meso-2,3-ジアミノブタン-N,N,N',N'-四酢酸、1-フェニルエチレンジアミン-N,N,N',N'-四酢酸、d,1-1,2-ジフェニルエチレンジアミン-N,N,N',N'-四酢酸、1,4-ジアミノブタン-N,N,N',N'-四酢酸、trans-シクロブタン-1,2-ジアミン-N,N,N',N'-四酢酸、trans-シクロペンタン-1,2-ジアミン-N,N,N',N'-四酢酸、trans-シクロヘキサン-1,2-ジアミン-N,N,N',N'-四酢酸、cis-シクロヘキサン-1,2-ジアミン-N,N,N',N'-

,N'-四酢酸、シクロヘキサン-1,3-ジアミン-N,N,N',N'-四酢酸、シクロヘキサン-1,4-ジアミン-N,N,N',N'-四酢酸、o-フェニレンジアミン-N,N,N',N'-四酢酸、cis-1,4-ジアミノブテン-N,N,N',N'-四酢酸、trans-1,4-ジアミノブテン-N,N,N',N'-四酢酸、 $\alpha,\alpha'$ -ジアミノ-o-キシレン-N,N,N',N'-四酢酸、2-ヒドロキシ-1,3-プロパンジアミン-N,N,N',N'-四酢酸、2,2'-オキシビス(エチルイミノ二酢酸)、2,2'-エチレンジオキシビス(エチルイミノ二酢酸)、エチレンジアミン-N,N'-二酢酸-N,N'-ジ- $\alpha$ -プロピオン酸、エチレンジアミン-N,N'-二酢酸-N,N'-ジ- $\beta$ -プロピオン酸、エチレンジアミン-N,N,N',N'-テトラプロピオン酸、ジエチレントリアミン-N,N,N',N',N'-五酢酸、トリエチレントトラミン-N,N,N',N',N',N'-六酢酸、1,2,3-トリアミノプロパン-N,N,N',N',N',N'-六酢酸があげられ、またこれら化合物のカルボキシル基の一部がナトリウムやカリウムなどのアルカリ金属塩やアンモニウム塩など置換されたものもあげることができる。

#### 【0040】

前記キレート剤の添加量は、モノマー総量に対して0.01質量%~0.4質量%であることが好ましく、0.02質量%~0.3質量%であることがより好ましく、0.03質量%~0.15質量%であることが特に好ましい。キレート剤量が0.01質量%未満であると、ポリマーラテックスの製造工程で混入する金属イオンの捕捉が不十分となり、ラテックスの凝集に対する安定性が低下し、塗布性を悪化させる。また、0.4%を超えると、ラテックスの粘度が上昇し塗布性を低下させる。

#### 【0041】

本発明に用いられるポリマーラテックスの合成には、連鎖移動剤を使用することが好ましい。連鎖移動剤としては、Polymer Handbook, 第3版、(Wiley-Interscience, 1989)に記載されているものが好ましい。硫黄化合物は連鎖移動能が高く、少量で用いることで済むことからより好ましい。tert-ドデシルメルカプタンやn-ドデシルメルカプタン等疎水的なメルカプタン系の連鎖移動剤が特に好ましい。



**【 0 0 4 2 】**

前記連鎖移動剤量は、モノマー総量に対して 0. 2 質量%～2. 0 質量%が好ましく、0. 3 質量%～1. 8 質量%がより好ましく、0. 4 質量%～1. 6 質量%が特に好ましい。連鎖移動剤量が 0. 2 質量%未満である加工脆性が低下し、2. 0 質量%を超えると、画像保存性が悪化する。

**【 0 0 4 3 】**

乳化重合では、上記化合物以外に、電解質、安定化剤、増粘剤、消泡剤、酸化防止剤、加硫剤、凍結防止剤、ゲル化剤、加硫促進剤など合成ゴムハンドブック等に記載の添加剤を使用してもよい。

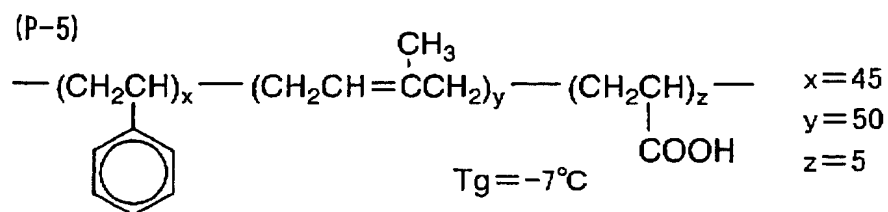
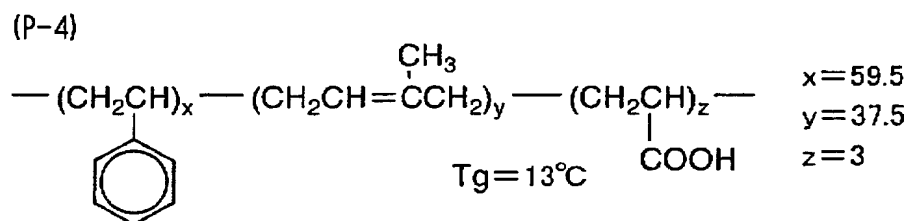
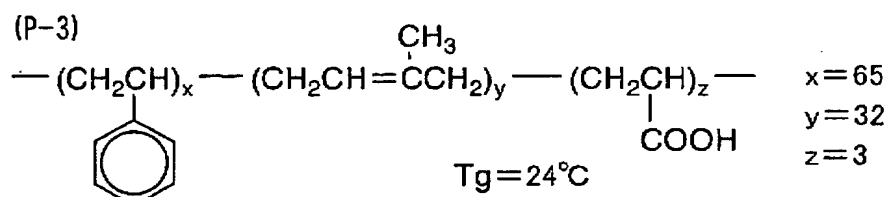
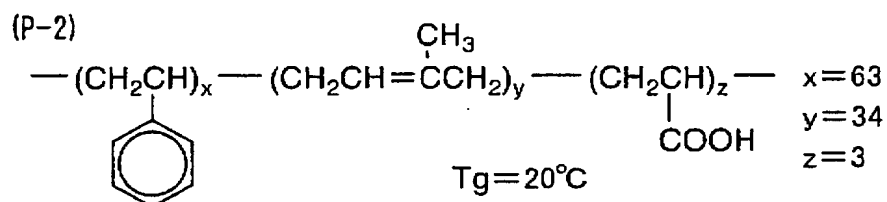
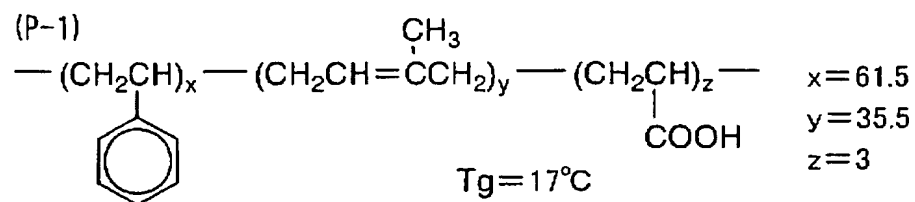
**【 0 0 4 4 】**

(ポリマーの具体例)

本発明に用いられるポリマーの具体例として、例示化合物 (P - 1) ～ (P - 2 9) を挙げるが、本発明はこれら具体例に限定されるわけではない。化学式中の x、y、z、z' はポリマー組成の質量比を示し、x、y、z、z' の総和は 1 0 0 % となる。T g はポリマーから得られる乾膜のガラス転移温度を表す。

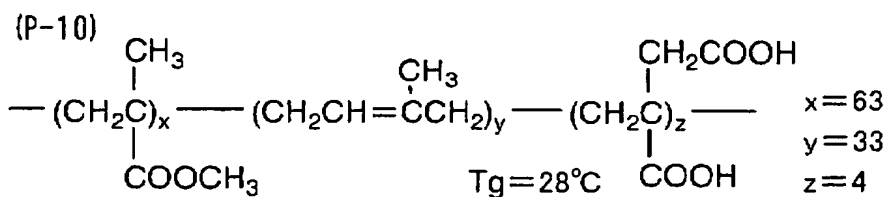
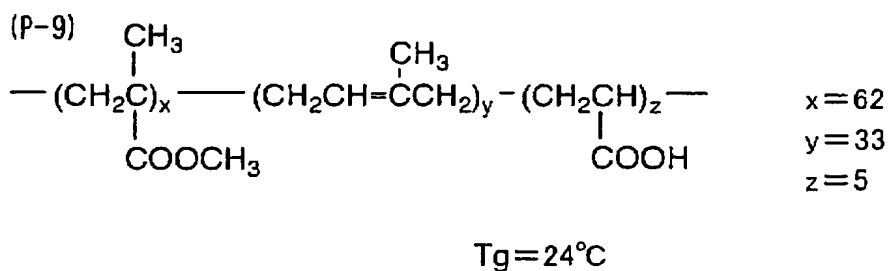
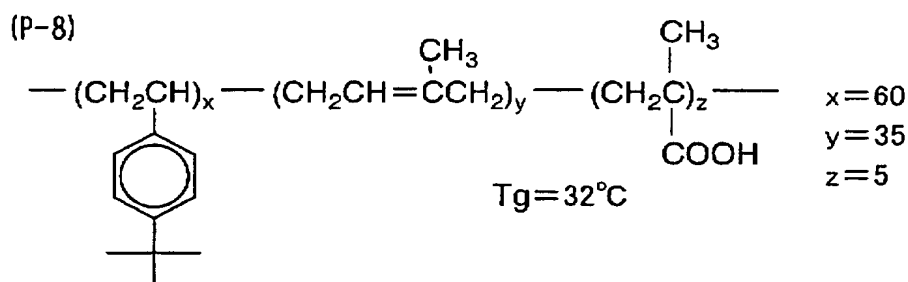
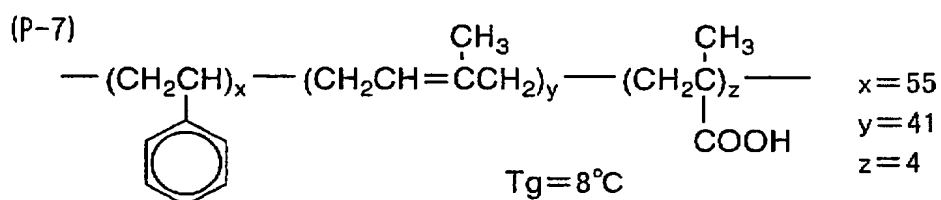
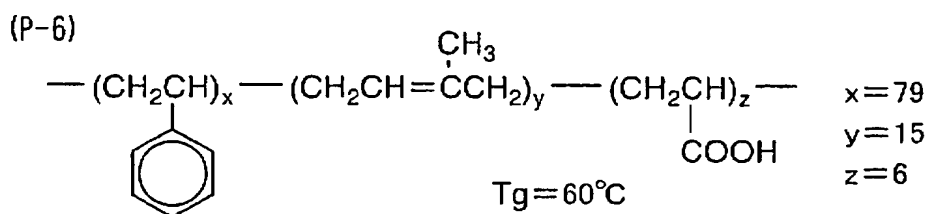
**【 0 0 4 5 】**

## 【化5】



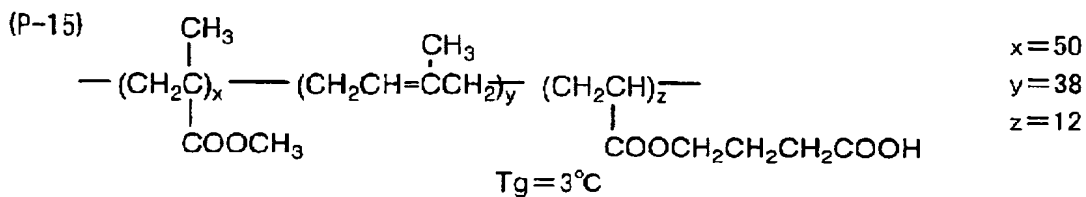
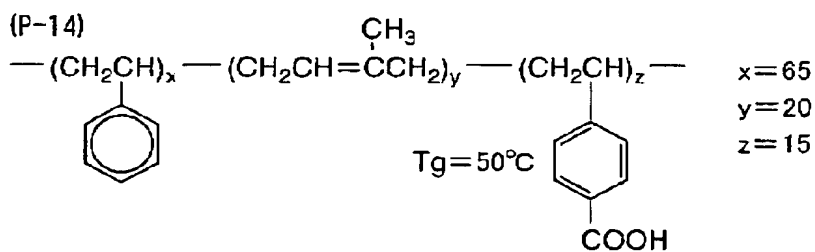
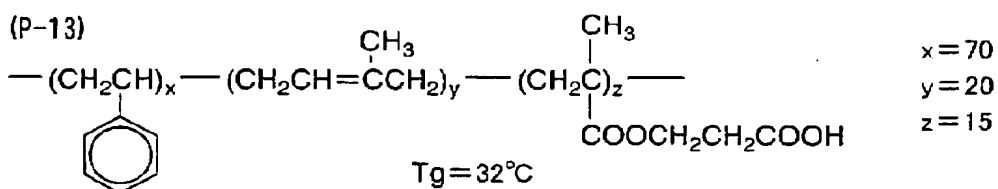
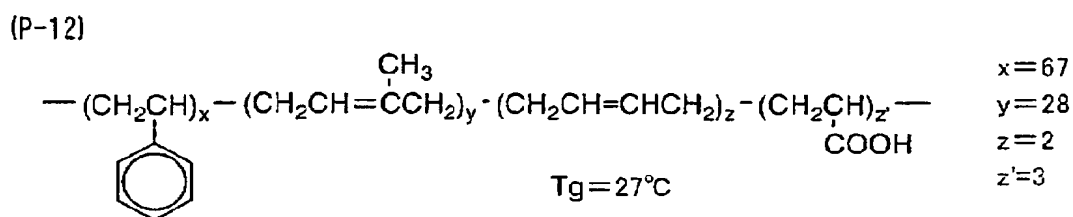
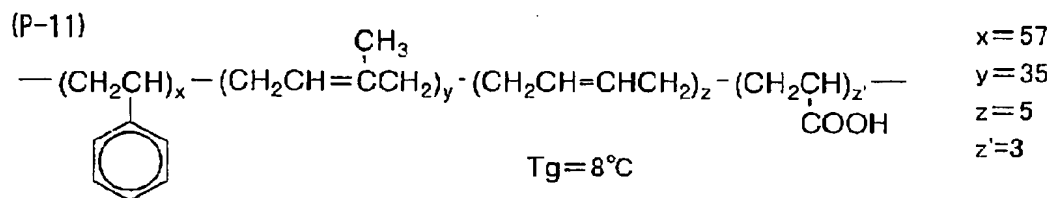
【0046】

## 【化 6】



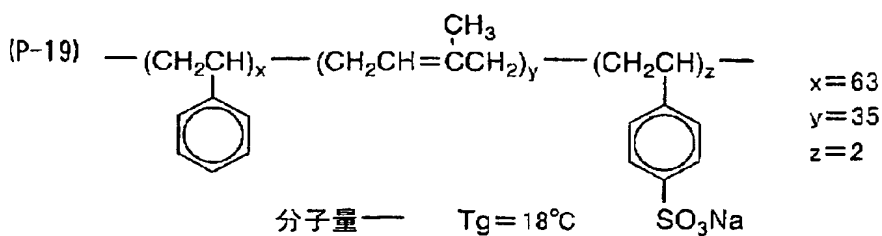
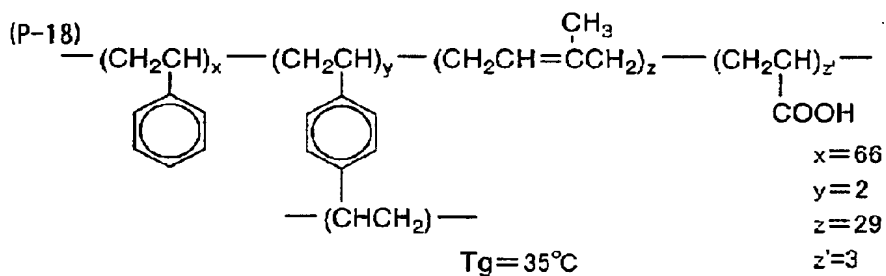
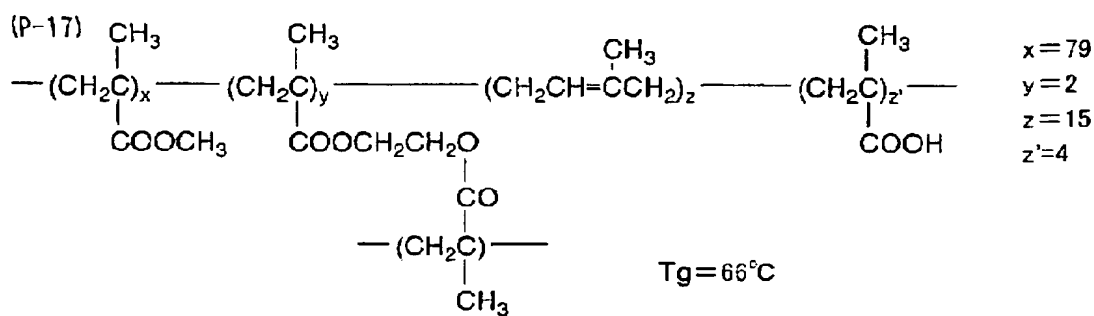
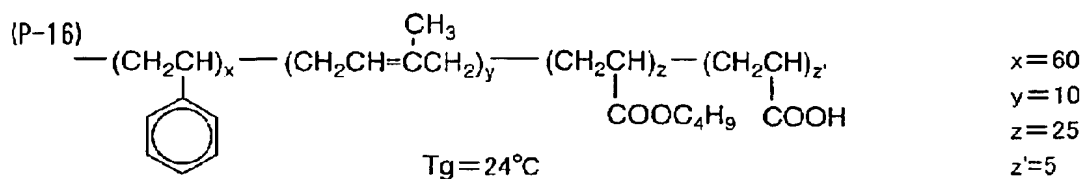
【 0 0 4 7 】

## 【化 7】



## 【 0 0 4 8 】

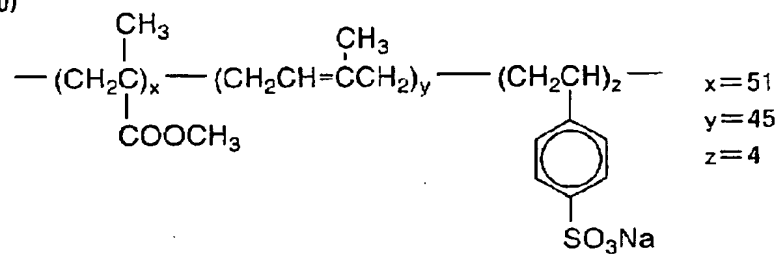
## 【化 8】



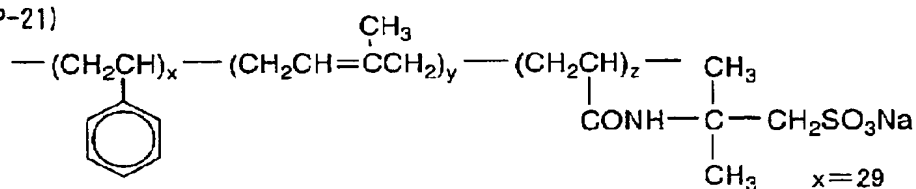
## 【 0 0 4 9 】

## 【化 9】

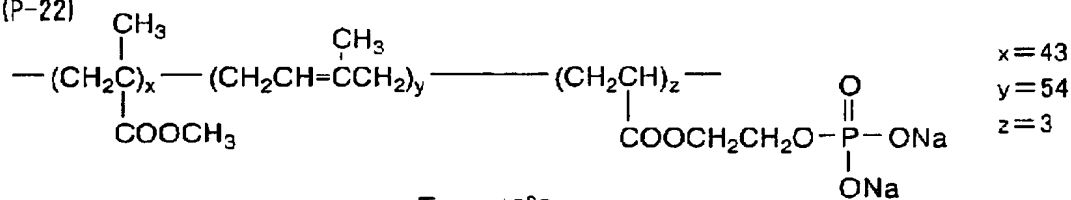
(P-20)

 $T_g=3^\circ\text{C}$ 

(P-21)

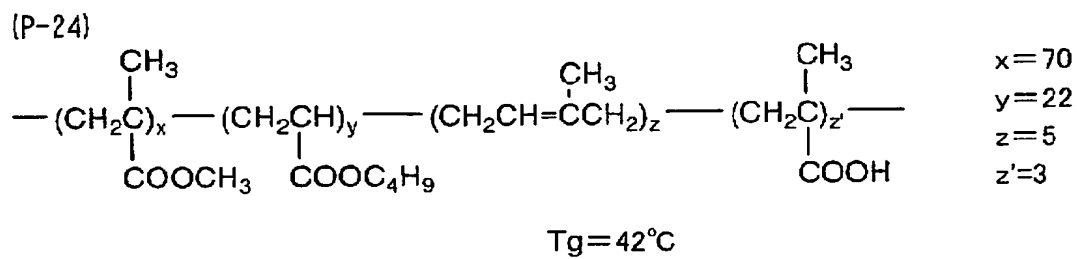
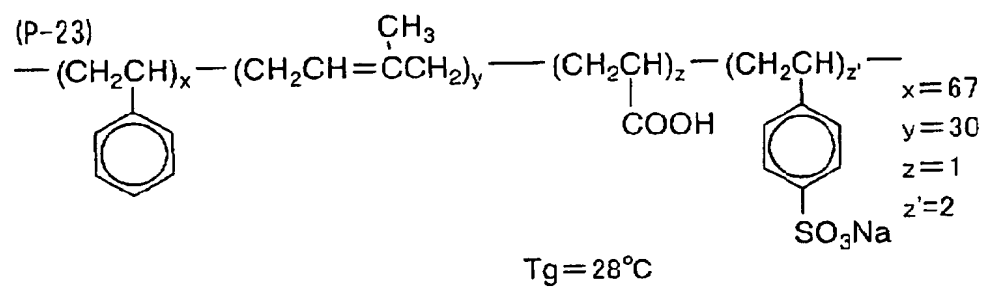
 $T_g=-30^\circ\text{C}$ 

(P-22)

 $T_g=-12^\circ\text{C}$ 

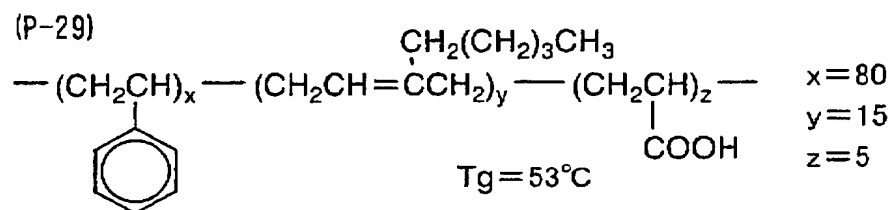
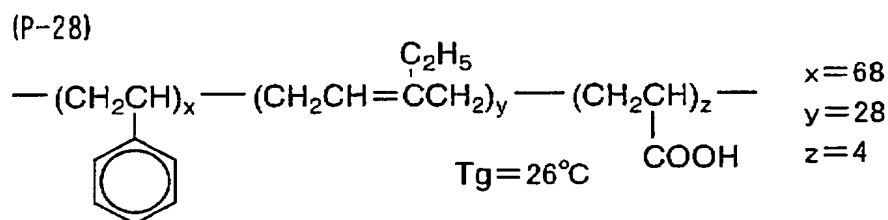
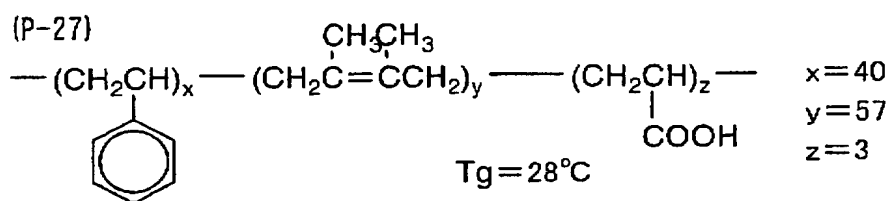
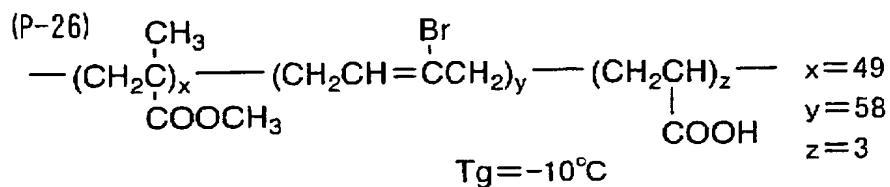
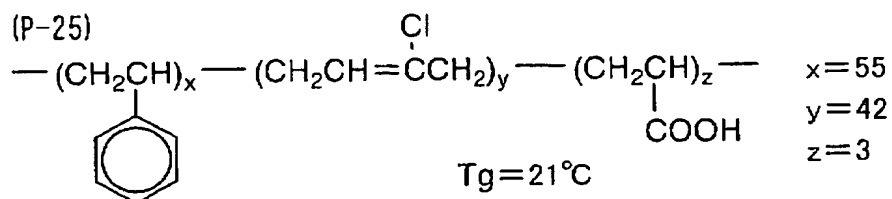
【 0 0 5 0 】

## 【化 10】



## 【0051】

## 【化 1 1】



## 【0052】

以下、本発明に用いられるポリマーの合成例を示すが、ここに示される合成方法に限定されるわけではない。また、他の例示化合物でも同様な合成方法により



合成することができる。

### 【0053】

(合成例1-例示化合物P-1の合成-)

ガスモノマー反応装置(耐圧硝子工業(株)製TAS-2J型)の重合釜に蒸留水1500g添加し、90℃で3時間加熱し、重合釜のステンレス表面やステンレス製攪拌装置の部材に不動態皮膜を形成させる。この処理を行った重合釜に、窒素ガスを1時間バブリングした蒸留水584.86g、界面活性剤(パイオニンA-43-S(竹本油脂(株)製))9.45g、1mol/リットルのNaOHを20.25g、エチレンジアミン4酢酸4ナトリウム塩0.216g、スチレン332.1g、イソプレン191.7g、アクリル酸16.2g、tert-ドデシルメルカプタン4.32gを入れ、反応容器を密閉し攪拌速度225rpmで攪拌し、内温60℃まで昇温した。ここに過硫酸アンモニウム2.7gを水50mlに溶解した液を添加し、そのまま7時間攪拌した。さらに90℃に昇温して3時間攪拌し、反応終了後、内温が室温になるまで下げた後、得られたポリマーをろ布(メッシュ:225)でろ過し、例示化合物P-1を1145g(固形分45質量%、粒径112nm)得た。

### 【0054】

(合成例2-例示化合物P-2の合成-)

ガスモノマー反応装置(耐圧硝子工業(株)製TAS-2J型)に上記合成例1と同様に不動態皮膜を形成させ、窒素ガスを1時間バブリングした蒸留水350.92g、界面活性剤(パイオニンA-43-S(竹本油脂(株)製))3.78g、1mol/リットルのNaOHを20.25g、エチレンジアミン4酢酸4ナトリウム塩0.216g、スチレン34.02g、イソプレン18.36g、アクリル酸1.62g、tert-ドデシルメルカプタン2.16gを入れ、反応容器を密閉し攪拌速度225rpmで攪拌し、内温65℃まで昇温した。ここに過硫酸アンモニウム1.35gを水50mlに溶解した液を添加し、そのまま2時間攪拌した。別途、蒸留水233.94g、界面活性剤(パイオニンA-43-S(竹本油脂(株)製))5.67g、スチレン306.18g、イソプレン165.24g、アクリル酸14.58g、tert-ドデシルメルカプタン2

・ 16 g、過硫酸アンモニウム 1.35 g を添加し、攪拌して乳化物を調製し、この乳化物を前記反応容器に 8 時間かけて添加した。添加終了後、さらに 2 時間攪拌した。さらに 90℃ に昇温して 3 時間攪拌し、反応終了後内温が室温になるまで下げた後、得られたポリマーをろ布(メッシュ: 225)でろ過し、例示化合物 P-2 を 1147 g (固形分 45 質量%、粒径 121 nm) 得た。

#### 【0055】

(合成例 3-例示化合物 P-4 の合成)

・ ガスモノマー反応装置(耐圧硝子工業(株)製 T A S-2 J 型)に上記合成例 1 と同様に不動態皮膜を形成させ、窒素ガスを 1 時間バブリングした蒸留水 578.11 g、界面活性剤(ペレックス S S-H (花王(株)製)) 16.2 g、1 mol/リットルの NaOH を 20.25 g、エチレンジアミン 4 酢酸 4 ナトリウム塩 0.216 g、スチレン 321.3 g、イソプレン 202.5 g、アクリル酸 16.2 g、tert-ドデシルメルカプタン 4.32 g を入れ、反応容器を密閉し攪拌速度 225 rpm で攪拌し、内温 60℃ まで昇温した。ここに過硫酸アンモニウム 2.7 g を水 25 ml に溶解した液を添加し、そのまま 5 時間攪拌した。さらに過硫酸アンモニウム 1.35 g を水 25 ml に溶解した液を添加し、90℃ に昇温して 3 時間攪拌した。反応終了後、内温が室温になるまで下げた後、得られたポリマーをろ布(メッシュ: 225)でろ過し、例示化合物 P-4 を 1139 g (固形分 45 質量%、粒径 105 nm、) 得た。

#### 【0056】

・ 本発明に用いられるポリマーラテックスは、その塗布液における溶媒として、水系溶媒を用いることができるが、水混和性の有機溶媒を併用してもよい。

・ 水混和性の有機溶媒としては、例えば、メチルアルコール、エチルアルコール、プロピルアルコール等のアルコール系、メチルセロソルブ、エチルセロソルブ、ブチルセロソルブ等のセロソルブ系、酢酸エチル、ジメチルホルミアミド等を挙げることができる。これら有機溶媒の添加量は、溶媒の 50% 以下、より好ましくは 30% 以下であることが好ましい。

#### 【0057】

また、本発明のポリマーラテックスは、ポリマー濃度がラテックス液に対して

10～70質量%であることが好ましく、さらに20～60質量%、特に30～55質量%であることが好ましい。

#### 【0058】

本発明のバインダーポリマーは、25℃60%RHにおける平衡含水率は2質量%以下であることが好ましい。より好ましくは、平衡含水率は0.01質量%以上1.5質量%以下、さらに好ましくは0.02質量%以上1.0質量%以下である。

#### 【0059】

「25℃60%RHにおける平衡含水率」とは、25℃60%RHの雰囲気下で調湿平衡にあるポリマーの重量W1と25℃で絶乾状態にあるポリマーの重量W0を用いて以下のよう表すことができる。

$$25^{\circ}\text{C}60\%\text{RHにおける平衡含水率} = [(W1 - W0) / W0] \times 100 (\text{質量}\%)$$

#### 【0060】

含水率の定義と測定法については、例えば高分子工学講座14、高分子材料試験法(高分子学会編、地人書館)を参考にすることができる。

#### 【0061】

本発明においては水系溶媒に分散可能なポリマーが特に好ましい。分散状態の例としては、水不溶な疎水性ポリマーの微粒子が分散しているラテックスやポリマー分子が分子状態またはミセルを形成して分散しているものなどいずれでもよいが、ラテックス分散した粒子がより好ましい。分散粒子の平均粒径は1～5000nm、好ましくは5～1000nmの範囲で、より好ましくは10～500nmの範囲、さらに好ましくは50～200nmの範囲である。分散粒子の粒径分布に関しては特に制限は無く、広い粒径分布を持つものでも単分散の粒径分布を持つものでもよい。単分散の粒径分布を持つものを2種以上混合して使用することも塗布液の物性を制御する上で好ましい使用法である。

#### 【0062】

本発明の画像形成層には必要に応じてゼラチン、ポリビニルアルコール、メチルセルロース、ヒドロキシプロピルセルロース、カルボキシメチルセルロースなどの親水性ポリマーを添加してもよい。これらの親水性ポリマーの添加量は画像

形成層の全バインダーの30質量%以下、より好ましくは20質量%以下が好ましい。  
。

#### 【0 0 6 3】

本発明の画像形成層は、ポリマーラテックスを用いて形成されたものが好ましい。画像形成層のバインダーの量は、全バインダー/有機銀塩の重量比が1/10～10/1、より好ましくは1/3～5/1の範囲、さらに好ましくは1/1～3/1の範囲である。  
。

#### 【0 0 6 4】

また、画像形成層の全バインダー/感光性ハロゲン化銀の重量比は400～5、より好ましくは200～10の範囲である。

#### 【0 0 6 5】

本発明の画像形成層の全バインダー量は好ましくは0.2～30g/m<sup>2</sup>、より好ましくは1～15g/m<sup>2</sup>、さらに好ましくは2～10g/m<sup>2</sup>の範囲である。本発明の画像形成層には架橋のための架橋剤、塗布性改良のための界面活性剤などを添加してもよい。  
。

#### 【0 0 6 6】

(有機銀塩の説明)

##### 1) 組成

本発明に用いることのできる有機銀塩は、光に対して比較的安定であるが、露光された感光性ハロゲン化銀及び還元剤の存在下で、80℃或いはそれ以上に加熱された場合に銀イオン供給体として機能し、銀画像を形成せしめる銀塩である。有機銀塩は還元剤により還元されうる銀イオンを供給できる任意の有機物質であってよい。このような非感光性の有機銀塩については、特開平10-62899号の段落番号0 0 4 8～0 0 4 9、欧州特許公開第0803764A1号の第1 8 ページ第2 4 行～第1 9 ページ第3 7 行、欧州特許公開第0962812A1号、特開平11-349591号、特開2000-7683号、同2000-72711号等に記載されている。有機酸の銀塩、特に(炭素数が10～30、好ましくは15～28の)長鎖脂肪族カルボン酸の銀塩が好ましい。脂肪酸銀塩の好ましい例としては、リグノセリン酸銀、ベヘン酸銀、アラキジン酸銀、ステアリン酸銀、オレイン酸銀、ラウリン酸銀、カプロン酸銀、ミリスチン

酸銀、パルミチン酸銀、エルカ酸銀およびこれらの混合物などを含む。本発明においては、これら脂肪酸銀の中でも、ベヘン酸銀含有率が好ましくは30モル%以上100モル%以下、より好ましくは40モル%以上100モル%以下、さらに好ましくは85モル%以上100モル%以下の脂肪酸銀を用いることが好ましい。更に、エルカ酸銀含有率が2モル%以下、より好ましくは1モル%以下、更に好ましくは0.1モル%以下の脂肪酸銀を用いることが好ましい。

#### 【0067】

また、ステアリン酸銀含有率が1モル%以下であることが好ましい。前記ステアリン酸銀含有率を1モル%以下とすることにより、 $D_{min}$ が低く、高感度で画像保存性に優れた有機酸の銀塩が得られる。前記ステアリン酸銀含有率としては、0.5モル%以下が好ましく、実質的に含まないことが特に好ましい。

#### 【0068】

さらに、有機酸の銀塩としてアラキジン酸銀を含む場合は、アラキジン酸銀含有率が6モル%以下であることが、低い $D_{min}$ を得ること及び画像保存性の優れた有機酸の銀塩を得る点で好ましく、3モル%以下であることが更に好ましい。

#### 【0069】

##### 2) 形状

本発明に用いることができる有機銀塩の形状としては特に制限はなく、針状、棒状、平板状、りん片状いずれでもよい。

本発明においてはりん片状の有機銀塩が好ましい。また、長軸と単軸の長さの比が5以下の短針状、直方体、立方体またはジャガイモ状の不定形粒子も好ましく用いられる。これらの有機銀粒子は長軸と単軸の長さの比が5以上の長針状粒子に比べて熱現像時のカブリが少ないという特徴を有している。特に、長軸と単軸の比が3以下の粒子は塗布膜の機械的安定性が向上し好ましい。本明細書において、りん片状の有機銀塩とは、次のようにして定義する。有機酸銀塩を電子顕微鏡で観察し、有機酸銀塩粒子の形状を直方体と近似し、この直方体の辺を一番短い方から $a$ 、 $b$ 、 $c$ とした( $c$ は $b$ と同じであってもよい。)とき、短い方の数値 $a$ 、 $b$ で計算し、次のようにして $x$ を求める。

$$x = b / a$$

**【0070】**

このようにして200個程度の粒子について  $x$  を求め、その平均値  $x$  (平均) としたとき、 $x$  (平均)  $\geq 1.5$  の関係を満たすものをりん片状とする。好ましくは  $3.0 \geq x$  (平均)  $\geq 1.5$ 、より好ましくは  $1.5 \geq x$  (平均)  $\geq 1.5$  である。因みに針状とは  $1 \leq x$  (平均)  $< 1.5$  である。

**【0071】**

りん片状粒子において、 $a$  は  $b$  と  $c$  を辺とする面を主平面とした平板状粒子の厚さとみることができる。 $a$  の平均は  $0.01 \mu\text{m}$  以上  $0.3 \mu\text{m}$  以下が好ましく  $0.1 \mu\text{m}$  以上  $0.23 \mu\text{m}$  以下がより好ましい。 $c/b$  の平均は 1 以上 9 以下であることが好ましく、より好ましくは 1 以上 6 以下、さらに好ましくは 1 以上 4 以下、最も好ましくは 1 以上 3 以下である。

**【0072】**

前記球相当直径を  $0.05 \mu\text{m}$  以上  $1 \mu\text{m}$  以下とすることにより、感光材料中で凝集を起こしにくく、画像保存性が良好となる。前記球相当直径としては、 $0.1 \mu\text{m}$  以上  $1 \mu\text{m}$  以下が好ましい。本発明において、球相当直径の測定方法は、電子顕微鏡を用いて直接サンプルを撮影し、その後、ネガを画像処理することによって求められる。

前記りん片状粒子において、粒子の球相当直径/ $a$  をアスペクト比と定義する。りん片状粒子のアスペクト比としては、感光材料中で凝集を起こしにくく、画像保存性が良好となる観点から、 $1.1$  以上  $3.0$  以下であることが好ましく、 $1.1$  以上  $1.5$  以下がより好ましい。

**【0073】**

有機銀塩の粒子サイズ分布は単分散であることが好ましい。単分散とは短軸、長軸それぞれの長さの標準偏差を短軸、長軸それぞれで割った値の100分率が好ましくは100%以下、より好ましくは80%以下、更に好ましくは50%以下である。有機銀塩の形状の測定方法としては有機銀塩分散物の透過型電子顕微鏡像より求めることができる。単分散性を測定する別の方法として、有機銀塩の体積加重平均直径の標準偏差を求める方法があり、体積加重平均直径で割った値の百分率(変

動係数)が好ましくは100%以下、より好ましくは80%以下、更に好ましくは50%以下である。測定方法としては例えば液中に分散した有機銀塩にレーザー光を照射し、その散乱光のゆらぎの時間変化に対する自己相関関数を求めることにより得られた粒子サイズ(体積加重平均直径)から求めることができる。

#### 【 0 0 7 4 】

##### 3) 調製

本発明に用いられる有機酸銀の製造及びその分散法は、公知の方法等を適用することができる。例えば上記の特開平10-62899号、欧州特許公開第0803763A1、欧州特許公開第0962812A1号、特開平11-349591号、特開2000-7683号、同2000-72711号、同2001-163889号、同2001-163890号、同2001-163827号、同2001-33907号、同2001-188313号、同2001-83652号、同2002-6442、同2002-49117号、同2002-31870号、同2002-107868号等を参考にすることができる。

#### 【 0 0 7 5 】

なお、有機銀塩の分散時に、感光性銀塩を共存させると、カブリが上昇し、感度が著しく低下するため、分散時には感光性銀塩を実質的に含まないことがより好ましい。本発明では、分散される水分散液中での感光性銀塩量は、その液中の有機酸銀塩 1 mol に対し 1 mol% 以下であることが好ましく、より好ましくは 0.1 mol% 以下であり、さらに好ましいのは積極的な感光性銀塩の添加を行わないものである。

#### 【 0 0 7 6 】

本発明において有機銀塩水分散液と感光性銀塩水分散液を混合して感光材料を製造することが可能であるが、有機銀塩と感光性銀塩の混合比率は目的に応じて選べるが、有機銀塩に対する感光性銀塩の割合は1～30モル%の範囲が好ましく、更に2～20モル%、特に3～15モル%の範囲が好ましい。混合する際に2種以上の有機銀塩水分散液と2種以上の感光性銀塩水分散液を混合することは、写真特性の調節のために好ましく用いられる方法である。

#### 【 0 0 7 7 】

##### 4) 添加量

本発明の有機銀塩は所望の量で使用できるが、ハロゲン化銀も含めた全塗布銀

量として $0.1\sim 5.0\text{g/m}^2$ が好ましく、より好ましくは $0.3\sim 3.0\text{g/m}^2$ 、さらに好ましくは $0.5\sim 2.0\text{g/m}^2$ である。特に、画像保存性を向上させるためには、全塗布銀量が $1.8\text{g/m}^2$ 以下、より好ましくは $1.6\text{g/m}^2$ 以下であることが好ましい。本発明の好ましい還元剤を使用すれば、このような低銀量においても十分な画像濃度を得ることが可能である。

## 【0078】

(還元剤の説明)

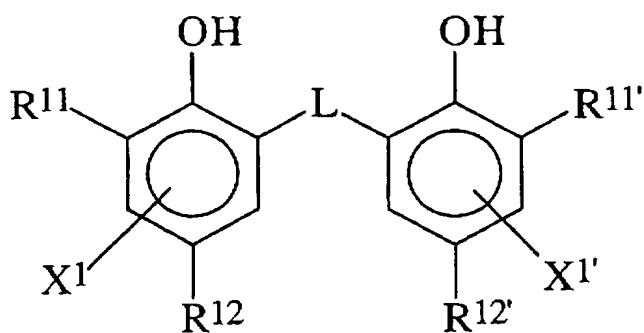
本発明の熱現像感光材料には有機銀塩のための還元剤である熱現像剤を含むことが好ましい。有機銀塩のための還元剤は、銀イオンを金属銀に還元する任意の物質(好ましくは有機物質)であってよい。このような還元剤の例は、特開平11-65021号の段落番号0043～0045や、欧州特許公開第0803764A1号の第7ページ第34行～第18ページ第12行に記載されている。

本発明において、還元剤としてはフェノール性水酸基のオルト位に置換基を有するいわゆるヒンダードフェノール系還元剤あるいはビスフェノール系還元剤が好ましく、下記一般式(R)で表される化合物がより好ましい。

一般式(R)

## 【0079】

## 【化12】



## 【0080】

(一般式(R)において、 $R^{11}$ および $R^{11'}$ は各々独立に炭素数1～20のアルキル基を表す。 $R^{12}$ および $R^{12'}$ は各々独立に水素原子またはベンゼン環に置換可能な置換基を表す。 $L$ は-S-基または- $\text{CH}R^{13}$ -基を表す。 $R^{13}$ は水素原子または



炭素数 1～20 のアルキル基を表す。 $X^1$  および  $X^{1'}$  は各々独立に水素原子またはベンゼン環に置換可能な基を表す。)

#### 【0081】

一般式 (R) について詳細に説明する。

##### 1) $R^{11}$ および $R^{11'}$

$R^{11}$  および  $R^{11'}$  は各々独立に置換または無置換の炭素数 1～20 のアルキル基であり、アルキル基の置換基は特に限定されることはないが、好ましくは、アリール基、ヒドロキシ基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アルキルチオ基、アリールチオ基、アシルアミノ基、スルホンアミド基、スルホニル基、ホスホリル基、アシル基、カルバモイル基、エステル基、ウレイド基、ウレタン基、ハロゲン原子等があげられる。

#### 【0082】

##### 2) $R^{12}$ および $R^{12'}$ 、 $X^1$ および $X^{1'}$

$R^{12}$  および  $R^{12'}$  は各々独立に水素原子またはベンゼン環に置換可能な置換基であり、 $X^1$  および  $X^{1'}$  も各々独立に水素原子またはベンゼン環に置換可能な基を表す。それぞれベンゼン環に置換可能な基としては、好ましくはアルキル基、アリール基、ハロゲン原子、アルコキシ基、アシルアミノ基があげられる。

#### 【0083】

##### 3) L

L は  $-S-$  基または  $-CHR^{13}-$  基を表す。 $R^{13}$  は水素原子または炭素数 1～20 のアルキル基を表し、アルキル基は置換基を有していてもよい。 $R^{13}$  の無置換のアルキル基の具体例はメチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ヘプチル基、ウンデシル基、イソプロピル基、1-エチルペンチル基、2, 4, 4-トリメチルペンチル基などがあげられる。アルキル基の置換基の例は  $R^{11}$  の置換基と同様で、ハロゲン原子、アルコキシ基、アルキルチオ基、アリールオキシ基、アリールチオ基、アシルアミノ基、スルホンアミド基、スルホニル基、ホスホリル基、オキシカルボニル基、カルバモイル基、スルファモイル基などがあげられる。

#### 【0084】

## 4) 好ましい置換基

$R^{11}$ および $R^{11'}$ として好ましくは炭素数3~15の2級または3級のアルキル基であり、具体的にはイソプロピル基、イソブチル基、*t*-ブチル基、*t*-アミル基、*t*-オクチル基、シクロヘキシル基、シクロペンチル基、1-メチルシクロヘキシル基、1-メチルシクロプロピル基などがあげられる。 $R^{11}$ および $R^{11'}$ としてより好ましくは炭素数4~12の3級アルキル基で、その中でも*t*-ブチル基、*t*-アミル基、1-メチルシクロヘキシル基が更に好ましく、*t*-ブチル基が最も好ましい。

## 【0085】

$R^{12}$ および $R^{12'}$ として好ましくは炭素数1~20のアルキル基であり、具体的にはメチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、イソプロピル基、*t*-ブチル基、*t*-アミル基、シクロヘキシル基、1-メチルシクロヘキシル基、ベンジル基、メトキシメチル基、メトキシエチル基などがあげられる。より好ましくはメチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、*t*-ブチル基である。

$X^1$ および $X^{1'}$ は、好ましくは水素原子、ハロゲン原子、アルキル基で、より好ましくは水素原子である。

## 【0086】

Lは好ましくは-CHR<sup>13</sup>-基である。

$R^{13}$ として好ましくは水素原子または炭素数1~15のアルキル基であり、アルキル基としてはメチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、2, 4, 4-トリメチルペンチル基が好ましい。 $R^{13}$ として特に好ましいのは水素原子、メチル基、エチル基、プロピル基またはイソプロピル基である。

## 【0087】

$R^{13}$ が水素原子である場合、 $R^{12}$ および $R^{12'}$ は好ましくは炭素数2~5のアルキル基であり、エチル基、プロピル基がより好ましく、エチル基が最も好ましい。

$R^{13}$ が炭素数1~8の1級または2級のアルキル基である場合、 $R^{12}$ および $R^{12'}$ はメチル基が好ましい。 $R^{13}$ の炭素数1~8の1級または2級のアルキル基としてはメチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基がより好ましく、メ

チル基、エチル基、プロピル基が更に好ましい。

$R^{11}$ 、 $R^{11'}$ 、 $R^{12}$ および $R^{12'}$ がいずれもメチル基である場合には、 $R^{13}$ は2級のアシル基であることが好ましい。この場合 $R^{13}$ の2級アシル基としてはイソプロピル基、イソブチル基、1-エチルペンチル基が好ましく、イソプロピル基がより好ましい。

上記還元剤は $R^{11}$ 、 $R^{11'}$ 、 $R^{12}$ 、 $R^{12'}$ および $R^{13}$ の組み合わせにより、熱現像性、現像銀色調などが異なる。2種以上の還元剤を組み合わせることによってこれらを調整することができるため、目的によっては2種以上を組み合わせ使用することが好ましい。

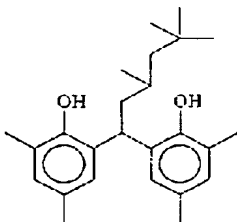
#### 【0088】

以下に本発明の一般式(R)で表される化合物をはじめとする本発明の還元剤の具体例を示すが、本発明はこれらに限定されるものではない。

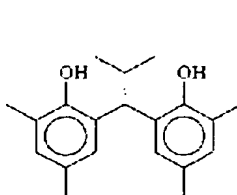
#### 【0089】

## 【化 13】

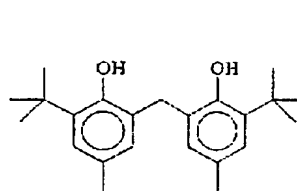
(R-1)



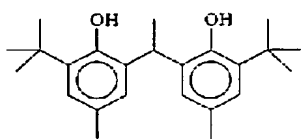
(R-2)



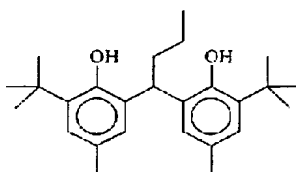
(R-3)



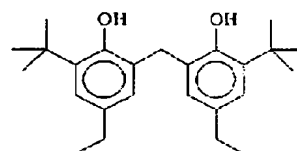
(R-4)



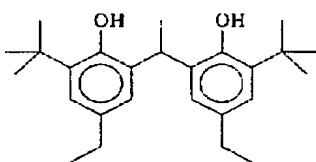
(R-5)



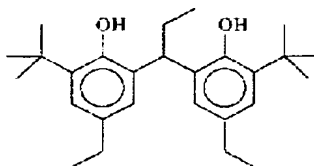
(R-6)



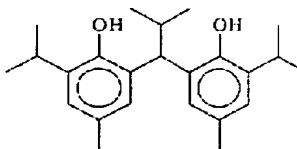
(R-7)



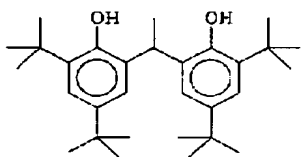
(R-8)



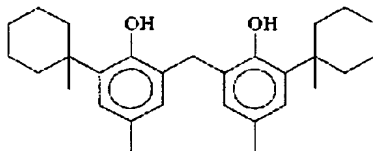
(R-9)



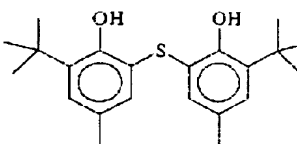
(R-10)



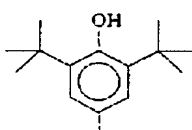
(R-11)



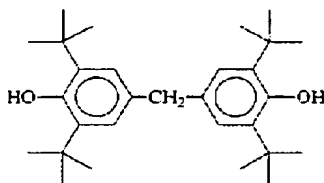
(R-12)



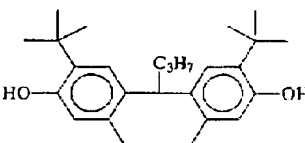
(R-13)



(R-14)



(R-15)



## 【0090】

上記以外の本発明の好ましい還元剤の例は特開2001-188314号、同2001-209145号、同2001-350235号、同2002-156727号に記載された化合物である。

本発明において還元剤の添加量は $0.1 \sim 3.0 \text{ g/m}^2$ であることが好ましく、より好ましくは $0.2 \sim 1.5 \text{ g/m}^2$ で、さらに好ましくは $0.3 \sim 1.0 \text{ g/m}^2$ である。画像形成層を有する面の銀1モルに対しては5~50%モル含まれることが好ましく、より

好ましくは8~30モル%であり、10~20モル%で含まれることがさらに好ましい。

還元剤は画像形成層に含有させることが好ましい。

#### 【0091】

還元剤は溶液形態、乳化分散形態、固体微粒子分散物形態など、いかなる方法で塗布液に含有せしめ、感光材料に含有させてもよい。

よく知られている乳化分散法としては、ジブチルフタレート、トリクレジルフオスフェート、グリセリルトリアセテートあるいはジエチルフタレートなどのオイル、酢酸エチルやシクロヘキサノンなどの補助溶媒を用いて溶解し、機械的に乳化分散物を作製する方法が挙げられる。

#### 【0092】

また、固体微粒子分散法としては、還元剤の粉末を水等の適当な溶媒中にボールミル、コロイドミル、振動ボールミル、サンドミル、ジェットミル、ローラーミルあるいは超音波によって分散し、固体分散物を作成する方法が挙げられる。尚、その際に保護コロイド（例えば、ポリビニルアルコール）、界面活性剤（例えばトリイソプロピルナフタレンスルホン酸ナトリウム（3つのイソプロピル基の置換位置が異なるものの混合物）などのアニオン性界面活性剤）を用いてもよい。上記ミル類では分散媒体としてジルコニア等のビーズが使われるのが普通であり、これらのビーズから溶出するZr等が分散物中に混入することがある。分散条件にもよるが通常は1ppm~1000ppmの範囲である。感材中のZrの含有量が銀1g当たり0.5mg以下であれば実用上差し支えない。

水分散物には防腐剤（例えばベンゾイソチアゾリノンナトリウム塩）を含有させることが好ましい。

特に好ましいのは、還元剤の固体粒子分散法であり、平均粒子サイズ0.01 $\mu$ m~10 $\mu$ m、好ましくは0.05 $\mu$ m~5 $\mu$ m、より好ましくは0.1 $\mu$ m~2 $\mu$ mの微粒子として添加するのが好ましい。本願においては他の固体分散物もこの範囲の粒子サイズに分散して用いるのが好ましい。

#### 【0093】

（現像促進剤の説明）

本発明において用いられる現像促進剤について説明する。

本発明において用いられる現像促進剤、としては、特開2002-156727号明細書に記載の一般式(D)で表されるヒドラジン系の化合物および特開2001-264929号明細書に記載されている一般式(2)で表されるフェノール系またはナフトール系の化合物が好ましい。

#### 【0094】

本発明の特に好ましい現像促進剤は下記一般式(A-1)および(A-2)で表される化合物である。

一般式(A-1)



(式中、 $Q_1$ は炭素原子で $-NH-NH-Q_2$ と結合する芳香族基、またはヘテロ環基を表し、 $Q_2$ はカルバモイル基、アシル基、アルコキシカルボニル基、アリアルコキシカルボニル基、スルホニル基、またはスルファモイル基を表す。)

#### 【0095】

一般式(A-1)において、 $Q_1$ で表される芳香族基またはヘテロ環基としては5～7員の不飽和環が好ましい。好ましい例としては、ベンゼン環、ピリジン環、ピラジン環、ピリミジン環、ピリダジン環、1, 2, 4-トリアジン環、1, 3, 5-トリアジン環、ピロール環、イミダゾール環、ピラゾール環、1, 2, 3-トリアゾール環、1, 2, 4-トリアゾール環、テトラゾール環、1, 3, 4-チアジアゾール環、1, 2, 4-チアジアゾール環、1, 2, 5-チアジアゾール環、1, 3, 4-オキサジアゾール環、1, 2, 4-オキサジアゾール環、1, 2, 5-オキサジアゾール環、チアゾール環、オキサゾール環、イソチアゾール環、イソオキサゾール環、チオフェン環などが好ましく、さらにこれらの環が互いに縮合した縮合環も好ましい。

#### 【0096】

これらの環は置換基を有していてもよく、2個以上の置換基を有する場合には、それらの置換基は同一であっても異なってもよい。置換基の例としては、ハロゲン原子、アルキル基、アリール基、カルボンアミド基、アルキルスルホンアミド基、アリールスルホンアミド基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アルキルチオ基、アリールチオ基、カルバモイル基、スルファモイル基、シアノ基、

アルキルスルホニル基、アリールスルホニル基、アルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、およびアシル基を挙げることができる。これらの置換基が置換可能な基である場合、さらに置換基を有してもよく、好ましい置換基の例としては、ハロゲン原子、アルキル基、アリール基、カルボンアミド基、アルキルスルホンアミド基、アリールスルホンアミド基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アルキルチオ基、アリールチオ基、アシル基、アルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、カルバモイル基、シアノ基、スルファモイル基、アルキルスルホニル基、アリールスルホニル基、およびアシルオキシ基を挙げることができる。

#### 【0097】

Q<sub>2</sub>で表されるカルバモイル基は、好ましくは炭素数1～50、より好ましくは炭素数6～40のカルバモイル基であり、例えば、無置換カルバモイル、メチルカルバモイル、N-エチルカルバモイル、N-プロピルカルバモイル、N-sec-ブチルカルバモイル、N-オクチルカルバモイル、N-シクロヘキシルカルバモイル、N-tert-ブチルカルバモイル、N-ドデシルカルバモイル、N-(3-ドデシルオキシプロピル)カルバモイル、N-オクタデシルカルバモイル、N-{3-(2,4-tert-ペンチルフェノキシ)プロピル}カルバモイル、N-(2-ヘキシルデシル)カルバモイル、N-フェニルカルバモイル、N-(4-ドデシルオキシフェニル)カルバモイル、N-(2-クロロ-5-ドデシルオキシカルボニルフェニル)カルバモイル、N-ナフチルカルバモイル、N-3-ピリジルカルバモイル、N-ベンジルカルバモイルが挙げられる。

#### 【0098】

Q<sub>2</sub>で表されるアシル基は、好ましくは炭素数1～50、より好ましくは炭素数6～40のアシル基であり、例えば、ホルミル、アセチル、2-メチルプロパノイル、シクロヘキシルカルボニル、オクタノイル、2-ヘキシルデカノイル、ドデカノイル、クロロアセチル、トリフルオロアセチル、ベンゾイル、4-ドデシルオキシベンゾイル、2-ヒドロキシメチルベンゾイルが挙げられる。Q<sub>2</sub>で表されるアルコキシカルボニル基は、好ましくは炭素数2～50、より好ましくは炭素数6～40のアルコキシカルボニル基であり、例えば、メトキシカルボニ

ル、エトキシカルボニル、イソブチルオキシカルボニル、シクロヘキシルオキシカルボニル、ドデシルオキシカルボニル、ベンジルオキシカルボニルが挙げられる。

#### 【0099】

Q<sub>2</sub>で表されるアリールオキシカルボニル基は、好ましくは炭素数7～50、より好ましくは炭素数7～40のアリールオキシカルボニル基で、例えば、フェノキシカルボニル、4-オクチルオキシフェノキシカルボニル、2-ヒドロキシメチルフェノキシカルボニル、4-ドデシルオキシフェノキシカルボニルが挙げられる。Q<sub>2</sub>で表されるスルホニル基は、好ましくは炭素数1～50、より好ましくは炭素数6～40のスルホニル基で、例えば、メチルスルホニル、ブチルスルホニル、オクチルスルホニル、2-ヘキサデシルスルホニル、3-ドデシルオキシプロピルスルホニル、2-オクチルオキシ-5-tert-オクチルフェニルスルホニル、4-ドデシルオキシフェニルスルホニルが挙げられる。

#### 【0100】

Q<sub>2</sub>で表されるスルファモイル基は、好ましくは炭素数0～50、より好ましくは炭素数6～40のスルファモイル基で、例えば、無置換スルファモイル、N-エチルスルファモイル基、N-(2-エチルヘキシル)スルファモイル、N-デシルスルファモイル、N-ヘキサデシルスルファモイル、N-{3-(2-エチルヘキシルオキシ)プロピル}スルファモイル、N-(2-クロロ-5-ドデシルオキシカルボニルフェニル)スルファモイル、N-(2-テトラデシルオキシフェニル)スルファモイルが挙げられる。Q<sub>2</sub>で表される基は、さらに、置換可能な位置に前記のQ<sub>1</sub>で表される5～7員の不飽和環の置換基の例として挙げた基を有していてもよく、2個以上の置換基を有する場合には、それ等の置換基は同一であっても異なってもよい。

#### 【0101】

次に、式(A-1)で表される化合物の好ましい範囲について述べる。Q<sub>1</sub>としては5～6員の不飽和環が好ましく、ベンゼン環、ピリミジン環、1,2,3-トリアゾール環、1,2,4-トリアゾール環、テトラゾール環、1,3,4-チアジアゾール環、1,2,4-チアジアゾール環、1,3,4-オキサジア



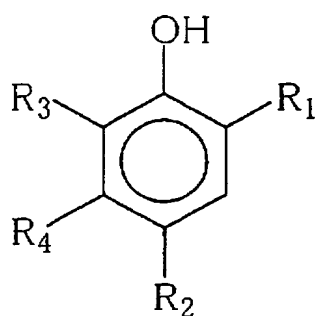
ゾール環、1, 2, 4-オキサジアゾール環、チアゾール環、オキサゾール環、イソチアゾール環、イソオキサゾール環、およびこれらの環がベンゼン環もしくは不飽和ヘテロ環と縮合した環が更に好ましい。また、Q<sub>2</sub>はカルバモイル基が好ましく、特に窒素原子上に水素原子を有するカルバモイル基が好ましい。

## 【0102】

一般式 (A-2)

## 【0103】

## 【化14】



## 【0104】

一般式 (A-2) においてR<sub>1</sub>はアルキル基、アシル基、アシルアミノ基、スルホンアミド基、アルコキシカルボニル基、カルバモイル基を表す。R<sub>2</sub>は水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アルキルチオ基、アリールチオ基、アシルオキシ基、炭酸エステル基を表す。R<sub>3</sub>、R<sub>4</sub>はそれぞれ一般式 (A-1) の置換基例で挙げたベンゼン環に置換可能な基を表す。R<sub>3</sub>とR<sub>4</sub>は互いに連結して縮合環を形成してもよい。

R<sub>1</sub>は好ましくは炭素数1~20のアルキル基 (例えばメチル基、エチル基、イソプロピル基、ブチル基、tert-オクチル基、シクロヘキシル基など)、アシルアミノ基 (例えばアセチルアミノ基、ベンゾイルアミノ基、メチルウレイド基、4-シアノフェニルウレイド基など)、カルバモイル基 (n-ブチルカルバモイル基、N, N-ジエチルカルバモイル基、フェニルカルバモイル基、2-クロロフェニルカルバモイル基、2, 4-ジクロロフェニルカルバモイル基など) でアシルアミノ基 (ウレイド基、ウレタン基を含む) がより好ましい。R<sub>2</sub>は好

ましくはハロゲン原子（より好ましくは塩素原子、酸素原子）、アルコキシ基（例えばメトキシ基、ブトキシ基、 $n$ -ヘキシルオキシ基、 $n$ -デシルオキシ基、シクロヘキシルオキシ基、ベンジルオキシ基など）、アリアルオキシ基（フェノキシ基、ナフトキシ基など）である。

$R_3$ は好ましくは水素原子、ハロゲン原子、炭素数1～20のアルキル基であり、ハロゲン原子がもっとも好ましい。 $R_4$ は水素原子、アルキル基、アシルアミノ基が好ましく、アルキル基またはアシルアミノ基がより好ましい。これらの好ましい置換基の例は $R_1$ と同様である。 $R_4$ がアシルアミノ基である場合 $R_4$ は $R_3$ と連結してカルボスチリル環を形成することも好ましい。

#### 【0105】

一般式（A-2）において $R_3$ と $R_4$ が互いに連結して縮合環を形成する場合、縮合環としてはナフタレン環が特に好ましい。ナフタレン環には一般式（A-1）で挙げた置換基例と同じ置換基が結合していてもよい。一般式（A-2）がナフトール系の化合物であるとき、 $R_1$ はカルバモイル基であることが好ましい。その中でもベンゾイル基であることが特に好ましい。 $R_2$ はアルコキシ基、アリアルオキシ基であることが好ましく、アルコキシ基であることが特に好ましい。

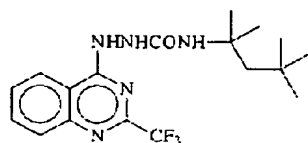
#### 【0106】

以下、本発明の現像促進剤の好ましい具体例を挙げる。本発明はこれらに限定されるものではない。

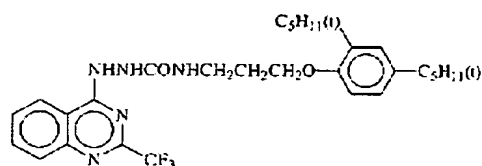
#### 【0107】

## 【化 15】

(A-1)



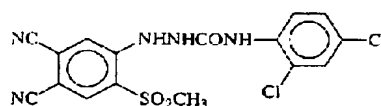
(A-2)



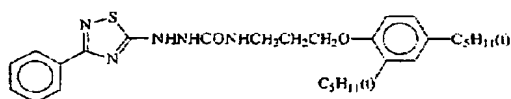
(A-3)



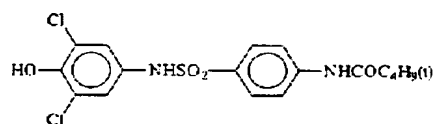
(A-4)



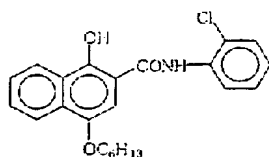
(A-5)



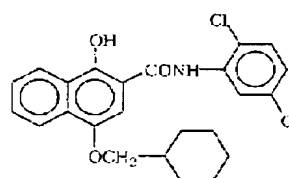
(A-6)



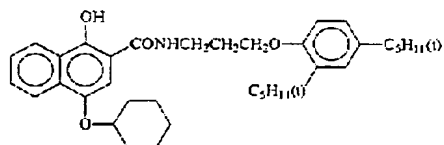
(A-7)



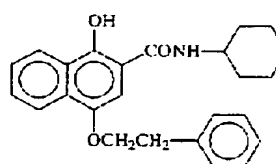
(A-8)



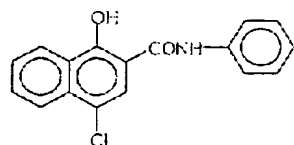
(A-9)



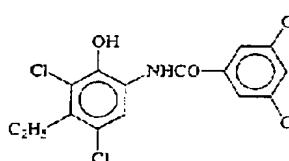
(A-10)



(A-11)



(A-12)



## 【0108】

これらの現像促進剤は還元剤に対して0.1～20モル%の範囲で使用され、好ましくは0.5～10モル%の範囲で、より好ましくは1～5モル%の範囲である。感材への導入方法は還元剤同様の方法があげられるが、特に固体分散物または乳化分散物として添加することが好ましい。乳化分散物として添加する場合

、常温で固体である高沸点溶剤と低沸点の補助溶剤を使用して分散した乳化分散物として添加するか、もしくは高沸点溶剤を使用しない所謂オイルレス乳化分散物として添加することが好ましい。

#### 【0109】

本発明の現像促進剤としては、他に特開2000-267222号明細書や特開2000-330234号明細書等に記載の一般式 (A) で表されるスルホンアミドフェノール系の化合物、特開平2001-92075記載の一般式 (II) で表されるヒンダードフェノール系の化合物、特開平10-62895号明細書や特開平11-15116号明細書等に記載の一般式 (I)、特開2002-156727号の一般式 (D) や特願2001-074278号明細書に記載の一般式 (1) で表されるヒドラジン系の化合物、特開2001-264929号明細書に記載されている一般式 (2) で表されるフェノール系またはナフトール系の化合物が好ましく用いられる。

#### 【0110】

(水素結合性化合物の説明)

本発明における還元剤が芳香族性の水酸基 ( $-OH$ ) またはアミノ基 ( $-NH$  R、Rは水素原子またはアルキル基) を有する場合、特に前述のビスフェノール類の場合には、これらの基と水素結合を形成することが可能な基を有する非還元性の化合物を併用することが好ましい。

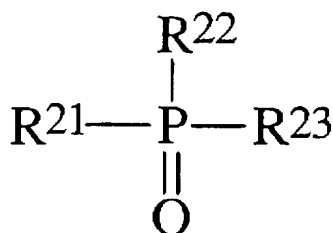
水酸基またはアミノ基と水素結合を形成する基としては、ホスホリル基、スルホキシド基、スルホニル基、カルボニル基、アミド基、エステル基、ウレタン基、ウレイド基、3級アミノ基、含窒素芳香族基などが挙げられる。その中でも好ましいのはホスホリル基、スルホキシド基、アミド基 (但し、 $>N-H$ 基を持たず、 $>N-Ra$  (RaはH以外の置換基) のようにブロックされている。)、ウレタン基 (但し、 $>N-H$ 基を持たず、 $>N-Ra$  (RaはH以外の置換基) のようにブロックされている。)、ウレイド基 (但し、 $>N-H$ 基を持たず、 $>N-Ra$  (RaはH以外の置換基) のようにブロックされている。) を有する化合物である。

本発明で、特に好ましい水素結合性の化合物は下記一般式 (D) で表される化合物である。

一般式 (D)

【0111】

【化16】



【0112】

一般式 (D) において  $\text{R}^{21}$  ないし  $\text{R}^{23}$  は各々独立にアルキル基、アリール基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アミノ基またはヘテロ環基を表し、これらの基は無置換であっても置換基を有していてもよい。

$\text{R}^{21}$  ないし  $\text{R}^{23}$  が置換基を有する場合の置換基としてはハロゲン原子、アルキル基、アリール基、アルコキシ基、アミノ基、アシル基、アシルアミノ基、アルキルチオ基、アリールチオ基、スルホンアミド基、アシルオキシ基、オキシカルボニル基、カルバモイル基、スルファモイル基、スルホニル基、ホスホリル基などがあげられ、置換基として好ましいのはアルキル基またはアリール基でたとえばメチル基、エチル基、イソプロピル基、*t*-ブチル基、*t*-オクチル基、フェニル基、4-アルコキシフェニル基、4-アシルオキシフェニル基などがあげられる。

$\text{R}^{21}$  ないし  $\text{R}^{23}$  のアルキル基としては具体的にはメチル基、エチル基、ブチル基、オクチル基、ドデシル基、イソプロピル基、*t*-ブチル基、*t*-アミル基、*t*-オクチル基、シクロヘキシル基、1-メチルシクロヘキシル基、ベンジル基、フェネチル基、2-フェノキシプロピル基などがあげられる。

アリール基としてはフェニル基、クレジル基、キシリル基、ナフチル基、4-*t*-ブチルフェニル基、4-*t*-オクチルフェニル基、4-アニシジル基、3,5-ジクロロフェニル基などが挙げられる。

アルコキシ基としてはメトキシ基、エトキシ基、ブトキシ基、オクチルオキシ

基、2-エチルヘキシルオキシ基、3, 5, 5-トリメチルヘキシルオキシ基、ドデシルオキシ基、シクロヘキシルオキシ基、4-メチルシクロヘキシルオキシ基、ベンジルオキシ基等が挙げられる。

アリールオキシ基としてはフェノキシ基、クレジルオキシ基、イソプロピルフェノキシ基、4-tert-ブチルフェノキシ基、ナフトキシ基、ビフェニルオキシ基等が挙げられる。

アミノ基としてはジメチルアミノ基、ジエチルアミノ基、ジブチルアミノ基、ジオクチルアミノ基、N-メチル-N-ヘキシルアミノ基、ジシクロヘキシルアミノ基、ジフェニルアミノ基、N-メチル-N-フェニルアミノ基等が挙げられる。

#### 【0113】

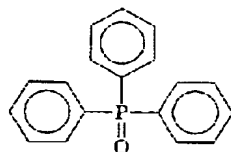
R<sup>21</sup>ないしR<sup>23</sup>としてはアルキル基、アリール基、アルコキシ基、アリールオキシ基が好ましい。本発明の効果の点ではR<sup>21</sup>ないしR<sup>23</sup>のうち少なくとも一つ以上がアルキル基またはアリール基であることが好ましく、二つ以上がアルキル基またはアリール基であることがより好ましい。また、安価に入手する事ができるという点ではR<sup>21</sup>ないしR<sup>23</sup>が同一の基である場合が好ましい。

以下に本発明における一般式(D)の化合物をはじめとする水素結合性化合物の具体例を示すが、本発明はこれらに限定されるものではない。

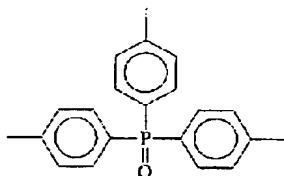
#### 【0114】

## 【化 17】

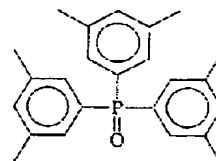
(D-1)



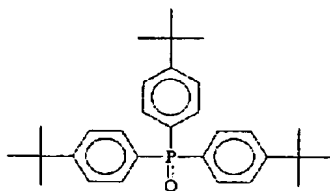
(D-2)



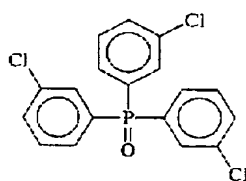
(D-3)



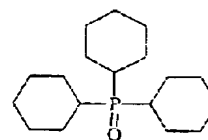
(D-4)



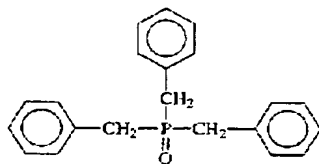
(D-5)



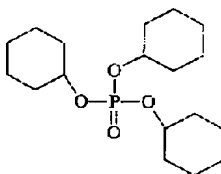
(D-6)



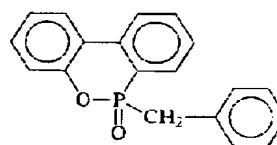
(D-7)



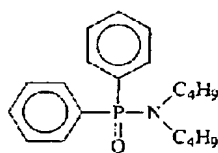
(D-8)



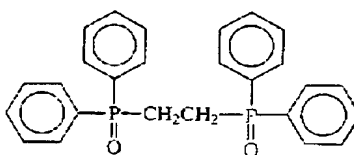
(D-9)



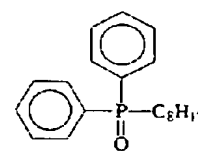
(D-10)



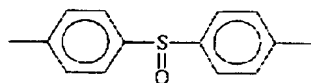
(D-11)



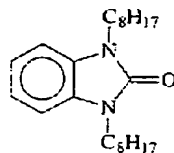
(D-12)



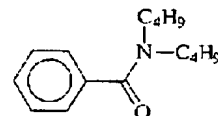
(D-13)



(D-14)



(D-15)



## 【0115】

水素結合性化合物の具体例は上述の他に欧州特許1096310号明細書、特開2002-156727号、特願2001-124796号に記載のものがあげられる。

本発明の一般式 (D) の化合物は、還元剤と同様に溶液形態、乳化分散形態、固体分散微粒子分散物形態で塗布液に含有せしめ、感光材料中で使用することが

できるが、固体分散物として使用することが好ましい。本発明の化合物は、溶液状態でフェノール性水酸基、アミノ基を有する化合物と水素結合性の錯体を形成しており、還元剤と本発明の一般式 (D) の化合物との組み合わせによっては錯体として結晶状態で単離することができる。

このようにして単離した結晶粉体を固体分散微粒子分散物として使用することは安定した性能を得る上で特に好ましい。また、還元剤と本発明の一般式 (D) の化合物を粉体で混合し、適当な分散剤を使って、サンドグライNDERミル等で分散時に錯形成させる方法も好ましく用いることができる。

本発明の一般式 (D) の化合物は還元剤に対して、1～200モル%の範囲で使用することが好ましく、より好ましくは10～150モル%の範囲で、さらに好ましくは20～100モル%の範囲である。

#### 【0116】

(ハロゲン化銀の説明)

##### 1) ハロゲン組成

本発明に用いられる感光性ハロゲン化銀は、ヨウ化銀含有率が40モル%以上、100モル%以下と高い組成のものであることが重要である。残りは特に制限はなく、塩化銀、臭化銀またはチオシアン酸銀や磷酸銀などの有機銀塩から選ぶことができるが、特に臭化銀、塩化銀であることが好ましい。この様なヨウ化銀含有率が高い組成のハロゲン化銀を用いることによって、現像処理後の画像保存性、特に光照射によるカブリの増加が著しく小さい好ましい熱現像感光材料が設計できる。

#### 【0117】

さらに、ヨウ化銀含有率が80モル%以上100モル%以下であると好ましく、さらに85モル%以上100モル%以下、最も好ましくは90モル%以上100モル%以下であることが処理後の光照射に対する画像保存性の観点では極めて好ましい。

#### 【0118】

粒子内におけるハロゲン組成の分布は均一であってもよく、ハロゲン組成がステップ状に変化したものでもよく、或いは連続的に変化したものでもよい。また



、コア/シェル構造を有するハロゲン化銀粒子も好ましく用いることができる。構造として好ましいものは2～5重構造であり、より好ましくは2～4重構造のコア/シェル粒子を用いることができる。コア部のヨウ化銀含有率が高いコア高ヨウ化銀構造、またはシェル部のヨウ化銀含有率が高いシェル高ヨウ化銀構造も好ましく用いることができる。また、粒子の表面にエピタキシャル部分とした塩化銀や臭化銀を局在させる技術も好ましく用いることができる。

#### 【0 1 1 9】

##### 2) 粒子サイズ

本発明に用いる高ヨウ化銀のハロゲン化銀については、粒子サイズは特に重要である。ハロゲン化銀のサイズが大きいと、必要な最高濃度を達成するために必要なハロゲン化銀の塗布量が増加する。本発明者は、本発明で好ましく用いられるヨウ化銀含有率の高い組成のハロゲン化銀は、その塗布量が多いと現像が著しく抑制され低感化するとともに現像の時間に対する濃度安定性が悪化し好ましくなく、そのため一定以上の粒子サイズでは所定の現像時間で最高濃度が得られないことを見出した。一方、その添加量を制限すればヨウ化銀ながら十分な現像性を有することを発見した。

#### 【0 1 2 0】

この様に高ヨウ化銀を用いた場合、十分な最高光学濃度を達成するためには、ハロゲン化銀粒子のサイズは従来の臭化銀や低ヨウド含量のヨウ臭化銀に比べて十分に小さいことが必要である。好ましいハロゲン化銀の粒子サイズは5 nm以上70 nm以下であり、さらに5 nm以上55 nm以下であることが好ましい。特に好ましくは10 nm以上45 nm以下である。ここでいう粒子サイズとは、電子顕微鏡により観察した投影面積と同面積の円像に換算したときの直径の平均をいう。

#### 【0 1 2 1】

##### 3) 粒子形成方法

感光性ハロゲン化銀の形成方法は当業界ではよく知られており、例えば、リサーチディスクロージャー1978年6月の第17029号、および米国特許第3,700,458号に記載されている方法を用いることができるが、具体的にはゼラチンあるいは他

のポリマー溶液中に銀供給化合物及びハロゲン供給化合物を添加することにより感光性ハロゲン化銀を調製し、その後で有機銀塩と混合する方法を用いる。また、特開平11-119374号公報の段落番号0217～0224に記載されている方法、特開平11-352627号、特願2000-42336号記載の方法も好ましい。

#### 【0 1 2 2】

##### 4) 粒子形状

ハロゲン化銀粒子の形状としては立方体粒子、八面体粒子、1 4 面体粒子、1 2 面体粒子、平板状粒子、球状粒子、棒状粒子、ジャガイモ状粒子等を挙げることができる。とくに、1 2 面体粒子、1 4 面体粒子、と平板状粒子が好ましい。本発明のヨウ化銀含有率の高い組成のハロゲン化銀は複雑な形態を取り得るが、好ましい形態は例えば、R.L.JENKINS et al. J of Phot. Sci. Vol.28 (1980)のp 164-Fig1に示されているような接合粒子が挙げられる。同Fig.1に示されているような平板上粒子も好ましく用いられる。ハロゲン化銀粒子のコーナーが丸まった粒子も好ましく用いることができる。感光性ハロゲン化銀粒子の外表面の面指数（ミラー指数）については特に制限はないが、分光増感色素が吸着した場合の分光増感効率が高い[100]面の占める割合が高いことが好ましい。その割合としては50%以上が好ましく、65%以上がより好ましく、80%以上が更に好ましい。ミラー指数[100]面の比率は増感色素の吸着における[111]面と[100]面との吸着依存性を利用したT.Tani;J.Imaging Sci.,29、165(1985年)に記載の方法により求めることができる。

#### 【0 1 2 3】

##### 5) 重金属

本発明の感光性ハロゲン化銀粒子は、周期律表（第1～18族までを示す）の第8族～第10族の金属または金属錯体を含有することができる。周期律表の第8族～第10族の金属または金属錯体の中心金属として好ましくは、ロジウム、ルテニウム、イリジウムである。これら金属錯体は1種類でもよいし、同種金属及び異種金属の錯体を2種以上併用してもよい。好ましい含有率は銀1モルに対し $1 \times 10^{-9}$ モルから $1 \times 10^{-3}$ モルの範囲が好ましい。これらの重金属や金属錯体及びそれらの添加法については特開平7-225449号、特開平11-65021号段落番

号0018~0024、特開平11-119374号段落番号0227~0240に記載されている。

#### 【0124】

本発明においては、六シアノ金属錯体を粒子最表面に存在させたハロゲン化銀粒子が好ましい。六シアノ金属錯体としては、 $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ 、 $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ 、 $[\text{Ru}(\text{CN})_6]^{4-}$ 、 $[\text{Os}(\text{CN})_6]^{4-}$ 、 $[\text{Co}(\text{CN})_6]^{3-}$ 、 $[\text{Rh}(\text{CN})_6]^{3-}$ 、 $[\text{Ir}(\text{CN})_6]^{3-}$ 、 $[\text{Cr}(\text{CN})_6]^{3-}$ 、 $[\text{Re}(\text{CN})_6]^{3-}$ などが挙げられる。本発明においては六シアノFe錯体が好ましい。

#### 【0125】

六シアノ金属錯体は、水溶液中でイオンの形で存在するので対陽イオンは重要ではないが、水と混和しやすく、ハロゲン化銀乳剤の沈澱操作に適合しているナトリウムイオン、カリウムイオン、ルビジウムイオン、セシウムイオンおよびリチウムイオン等のアルカリ金属イオン、アンモニウムイオン、アルキルアンモニウムイオン（例えばテトラメチルアンモニウムイオン、テトラエチルアンモニウムイオン、テトラプロピルアンモニウムイオン、テトラ（n-ブチル）アンモニウムイオン）を用いることが好ましい。

#### 【0126】

六シアノ金属錯体は、水の他に水と混和しうる適当な有機溶媒（例えば、アルコール類、エーテル類、グリコール類、ケトン類、エステル類、アミド類等）との混合溶媒やゼラチンと混和して添加することができる。

#### 【0127】

六シアノ金属錯体の添加量は、銀1モル当たり $1 \times 10^{-5}$ モル以上 $1 \times 10^{-2}$ モル以下が好ましく、より好ましくは $1 \times 10^{-4}$ モル以上 $1 \times 10^{-3}$ モル以下である。

#### 【0128】

六シアノ金属錯体をハロゲン化銀粒子最表面に存在させるには、六シアノ金属錯体を、粒子形成に使用する硝酸銀水溶液を添加終了した後、硫黄増感、セレン増感およびテルル増感のカルコゲン増感や金増感等の貴金属増感を行う化学増感工程の前までの仕込工程終了前、水洗工程中、分散工程中、または化学増感工程前に直接添加する。ハロゲン化銀微粒子を成長させないためには、粒子形成後速

やかに六シアノ金属錯体を添加することが好ましく、仕込工程終了前に添加することが好ましい。

#### 【0129】

尚、六シアノ金属錯体の添加は、粒子形成をするために添加する硝酸銀の総量の96質量%を添加した後から開始してもよく、98質量%添加した後から開始するのがより好ましく、99質量%添加した後が特に好ましい。

これら六シアノ金属錯体を粒子形成の完了する直前の硝酸銀水溶液を添加した後に添加すると、ハロゲン化銀粒子最表面に吸着することができ、そのほとんどが粒子表面の銀イオンと難溶性の塩を形成する。この六シアノ鉄(II)の銀塩は、AgIよりも難溶性の塩であるため、微粒子による再溶解を防ぐことができ、粒子サイズが小さいハロゲン化銀微粒子を製造することが可能となった。

#### 【0130】

さらに本発明に用いられるハロゲン化銀粒子に含有することのできる金属原子(例えば $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ )、ハロゲン化銀乳剤の脱塩法や化学増感法については特開平11-84574号段落番号0046~0050、特開平11-65021号段落番号0025~0031、特開平11-119374号段落番号0242~0250に記載されている。

#### 【0131】

##### 6) ゼラチン

本発明に用いる感光性ハロゲン化銀乳剤に含有されるゼラチンとしては、種々のゼラチンが使用することができる。感光性ハロゲン化銀乳剤の有機銀塩含有塗布液中での分散状態を良好に維持するために、分子量は、500~60,000の低分子量ゼラチンを使用することが好ましい。これらの低分子量ゼラチンは粒子形成時あるいは脱塩処理後の分散時に使用してもよいが、脱塩処理後の分散時に使用することが好ましい。

#### 【0132】

##### 7) 化学増感

本発明に用いられる感光性ハロゲン化銀は、未化学増感でもよいが、カルコゲン増感法、金増感法、還元増感法の少なくとも1つの方法で化学増感されるのが好ましい。カルコゲン増感法としては、硫黄増感法、セレン増感法およびテルル

増感法が挙げられる。

### 【0133】

硫黄増感においては、不安定硫黄化合物を用い、P. Grafkides 著、Chimie et Physique Photographique (Paul Momtél 社刊、1987年、第5版)、Research Disclosure 誌307巻307105号などに記載されている不安定硫黄化合物を用いる事が出来る。

具体的には、チオ硫酸塩（例えばハイポ）、チオ尿素類（例えば、ジフェニルチオ尿素、トリエチルチオ尿素、N-エチル-N'-（4-メチル-2-チアゾリル）チオ尿素、カルボキシメチルトリメチルチオ尿素）、チオアミド類（例えば、チオアセトアミド）、ローダニン類（例えば、ジエチルローダニン、5-ベンジリデン-N-エチルローダニン）、フォスフィンスルフィド類（例えば、トリメチルフォスフィンスルフィド）、チオヒダントイン類、4-オキソ-オキサゾリジン-2-チオン類、ジスルフィド類またはポリスルフィド類（例えば、ジモルフォリンジスルフィド、シスチン、ヘキサチオカン-チオン）、ポリチオン酸塩、元素状硫黄などの公知の硫黄化合物および活性ゼラチンなども用いることができる。特にチオ硫酸塩、チオ尿素類とローダニン類が好ましい。

### 【0134】

セレン増感においては、不安定セレン化合物を用い、特公昭43-13489号、同44-15748号、特開平4-25832号、同4-109340号、同4-271341号、同5-40324号、同5-11385号、特願平4-202415号、同4-330495号、同4-333030号、同5-4203号、同5-4204号、同5-106977号、同5-236538号、同5-241642号、同5-286916号などに記載されているセレン化合物を用いる事が出来る。

### 【0135】

具体的には、コロイド状金属セレン、セレノ尿素類（例えば、N, N-ジメチルセレノ尿素、トリフルオルメチルカルボニルトリメチルセレノ尿素、アセチルトリメチルセレノ尿素）、セレノアミド類（例えば、セレノアミド、N, N

ージエチルフェニルセレノアミド)、フォスフィンセレニド類(例えば、トリフェニルフォスフィンセレニド、ペンタフルオロフェニルトリフェニルフォスフィンセレニド)、セレノフォスフェート類(例えば、トリ-p-トリルセレノフォスフェート、トリ-n-ブチルセレノフォスフェート)、セレノケトン類(例えば、セレノベンゾフェノン)、イソセレノシアネート類、セレノカルボン酸類、セレノエステル類、ジアシルセレニド類などを用いればよい。またさらに、特公昭46-4553号、同52-34492号などに記載の非不安定セレン化合物、例えば亜セレン酸、セレノシアン酸塩、セレナゾール類、セレニド類なども用いる事が出来る。特に、フォスフィンセレニド類、セレノ尿素類とセレノシアン酸塩が好ましい。

### 【0136】

テルル増感においては、不安定テルル化合物を用い、特開平4-224595号、同4-271341号、同4-333043号、同5-303157号、同6-27573号、同6-175258号、同6-180478号、同6-208186号、同6-208184号、同6-317867号、同7-140579号、同7-301879号、同7-301880号などに記載されている不安定テルル化合物を用いる事が出来る。

### 【0137】

具体的には、フォスフィンテルリド類(例えば、ブチル-ジイソプロピルフォスフィンテルリド、トリブチルフォスフィンテルリド、トリブトキシフォスフィンテルリド、エトキシ-ジフェニルフォスフィンテルリド)、ジアシル(ジ)テルリド類(例えば、ビス(ジフェニルカルバモイル)ジテルリド、ビス(N-フェニル-N-メチルカルバモイル)ジテルリド、ビス(N-フェニル-N-メチルカルバモイル)テルリド、ビス(N-フェニル-N-ベンジルカルバモイル)テルリド、ビス(エトキシカルボニル)テルリド)、テルロ尿素類(例えば、N, N'-ジメチルエチレンテルロ尿素、N, N'-ジフェニルエチレンテルロ尿素)テルロアミド類、テルロエステル類などを用いれば良い。特に、ジアシル(ジ)テルリド類とフォスフィンテルリド類が好ましく、特に特開平11-65021号段落番号0030に記載の文献に記載の化合物、特開平5-313284号中の一般式(II),

(III), (IV)で示される化合物がより好ましい。

【0138】

特に本発明のカルコゲン増感においてはセレン増感とテルル増感が好ましく、特にテルル増感が好ましい。

【0139】

金増感においては、P. Grafkides 著、Chimie et Physique Photographique (Paul Momtel 社刊、1987年、第5版)、Research Disclosure 誌307巻307105号に記載されている金増感剤を用いることができる。具体的には、塩化金酸、カリウムクロロオーレート、カリウムオーリチオシアネート、硫化金、金セレニドなどでありこれらにくわえて、米国特許第2642361号、同5049484号、同5049485号、同5169751号、同5252455号、ベルギー特許第691857などに記載の金化合物も用いることが出来る。また P. Grafkides 著、Chimie et Physique Photographique (Paul Momtel 社刊、1987年、第5版)、Research Disclosure 誌307巻307105号に記載されている金以外の、白金、パラジウム、イリジウムなどの貴金属塩を用いる事も出来る。

【0140】

金増感は単独で用いることもできるが、前記のカルコゲン増感と組み合わせて用いることが好ましい。具体的には金硫黄増感、金セレン増感、金テルル増感、金硫黄セレン増感、金硫黄テルル増感、金セレントルル増感、金硫黄セレントルル増感である。

【0141】

本発明においては、化学増感は粒子形成後で塗布前であればいかなる時期でも可能であり、脱塩後、(1)分光増感前、(2)分光増感と同時、(3)分光増感後、(4)塗布直前等があり得る。

【0142】

本発明で用いられるカルコゲン増感剤の使用量は、使用するハロゲン化銀粒子

、化学熟成条件等によって変わるが、ハロゲン化銀 1 モル当たり  $10^{-8}$ ～ $10^{-1}$  モル、好ましくは  $10^{-7}$ ～ $10^{-2}$  モル程度を用いる。

同様に、本発明で用いられる金増感剤の添加量は種々の条件により異なるが、目安としてはハロゲン化銀 1 モル当たり  $10^{-7}$  モル～ $10^{-2}$  モル、より好ましくは  $10^{-6}$  モル～ $5 \times 10^{-3}$  モルである。この乳剤を化学増感する環境条件としてはいかなる条件でも選択可能ではあるが、pA<sub>g</sub>としては 8 以下、好ましくは 7.0 以下より 6.5 以下、とくに 6.0 以下、および pA<sub>g</sub> が 1.5 以上、好ましくは 2.0 以上、特に好ましくは 2.5 以上の条件であり、pH としては 3～10、好ましくは 4～9、温度としては 20～95℃、好ましくは 25～80℃ 程度である。

#### 【0143】

本発明においてカルコゲン増感や金増感に加えて、さらに還元増感も併用することができる。とくにカルコゲン増感と併用するのが好ましい。

還元増感法の具体的な化合物としてはアスコルビン酸、二酸化チオ尿素、ジメチルアミンボランが好ましく、その他に塩化第一スズ、アミノイミノメタンスルフィン酸、ヒドラジン誘導体、ボラン化合物、シラン化合物、ポリアミン化合物等を用いることが好ましい。還元増感剤の添加は、結晶成長から塗布直前の調製工程までの感光乳剤製造工程のどの過程でもよい。また、乳剤の pH を 8 以上または pA<sub>g</sub> を 4 以下に保持して熟成することにより還元増感することも好ましく、粒子形成中に銀イオンのシングルアディション部分を導入することにより還元増感することも好ましい。

還元増感剤の添加量としては、同様に種々の条件により異なるが、目安としてはハロゲン化銀 1 モル当たり  $10^{-7}$  モル～ $10^{-1}$  モル、より好ましくは  $10^{-6}$  モル～ $5 \times 10^{-2}$  モルである。

#### 【0144】

本発明で用いるハロゲン化銀乳剤には、欧州特許公開第 293,917 号公報に示される方法により、チオスルホン酸化合物を添加してもよい。

本発明における感光性ハロゲン化銀粒子は、金増感、カルコゲン増感、の少なくとも 1 つの方法で化学増感されていることが高感度の熱現像感光材料を設計す



る点から好ましい。

#### 【0 1 4 5】

本発明における感光性ハロゲン化銀乳剤は、1光子で2電子を発生させる化合物としてFED増感剤 (Fragmentable electron donating sensitizer) を含有することが好ましい。FED増感剤としては、米国特許第5 7 4 7 2 3 5号、同5 7 4 7 2 3 6、同6 0 5 4 2 6 0号、同5 9 9 4 0 5 1号、特願2 0 0 1 - 8 6 1 6 1号に記載の化合物が好ましい。FED増感剤の添加する工程としては結晶成長から塗布直前の調製工程までの感光乳剤製造工程のどの過程でも好ましい。添加量としては、種々の条件により異なるが、目安としてはハロゲン化銀1モル当たり $10^{-7}$ モルから $10^{-1}$ モル、より好ましくは $10^{-6}$ モル～ $5 \times 10^{-2}$ モルである。

#### 【0 1 4 6】

##### 8) 増感色素

本発明に適用できる増感色素としてはハロゲン化銀粒子に吸着した際、所望の波長領域でハロゲン化銀粒子を分光増感できるもので、露光光源の分光特性に適した分光感度を有する増感色素を有利に選択することができる。本発明の熱現像感光材料は特に6 0 0 nm以上9 0 0 nm以下、または3 0 0 nm以上5 0 0 nm以下に分光感度ピークを持つように分光増感されていることが好ましい。増感色素及び添加法については、特開平11-65021号の段落番号0103～0109、特開平10-186572号一般式(II)で表される化合物、特開平11-119374号の一般式(I)で表される色素及び段落番号0106、米国特許第5, 510, 236号、同第3, 871, 887号実施例5に記載の色素、特開平2-96131号、特開昭59-48753号に開示されている色素、欧州特許公開第0803764A1号の第19ページ第38行～第20ページ第35行、特願2000-86865号、特願2000-102560号、特願2000-205399号等に記載されている。これらの増感色素は単独で用いてもよく、2種以上組合せて用いてもよい。

#### 【0 1 4 7】

本発明における増感色素の添加量は、感度やカブリの性能に合わせて所望の量にすることができるが、感光性層のハロゲン化銀1モル当たり $10^{-6}$ ～1モルが好ましく、さらに好ましくは $10^{-4}$ ～ $10^{-1}$ モルである。

## 【0148】

本発明は分光増感効率を向上させるため、強色増感剤を用いることができる。本発明に用いる強色増感剤としては、欧州特許公開第587,338号、米国特許第3,877,943号、同第4,873,184号、特開平5-341432号、同11-109547号、同10-111543号等に記載の化合物が挙げられる。

## 【0149】

9) 1電子酸化されて生成する1電子酸化体が1電子もしくはそれ以上の電子を放出し得る化合物

本発明における熱現像感光材料は、1電子酸化されて生成する1電子酸化体が1電子もしくはそれ以上の電子を放出し得る化合物を含有することが好ましい。

該化合物は、単独、あるいは前記の種々の化学増感剤と併用して用いられ、ハロゲン化銀の感度増加をもたらすことができる。

## 【0150】

本発明の熱現像感光材料に含有される1電子酸化されて生成する1電子酸化体が1電子もしくはそれ以上の電子を放出し得る化合物とは以下のタイプ1～5から選ばれる化合物である。

## 【0151】

(タイプ1)

1電子酸化されて生成する1電子酸化体が、引き続き結合開裂反応を伴って、さらに2電子以上の電子を放出し得る化合物。

(タイプ2)

1電子酸化されて生成する1電子酸化体が、引き続き結合開裂反応を伴って、さらにもう1電子を放出し得る化合物で、かつ同じ分子内にハロゲン化銀への吸着性基を2つ以上有する化合物。

(タイプ3)

1電子酸化されて生成する1電子酸化体が、引き続き結合形成過程を経た後に、さらに1電子もしくはそれ以上の電子を放出し得る化合物。

(タイプ4)

1電子酸化されて生成する1電子酸化体が、引き続き分子内の環開裂反応を経

た後に、さらに 1 電子もしくはそれ以上の電子を放出し得る化合物。

(タイプ 5)

X-Y で表される化合物において X は還元性基を、Y は脱離基を表し、X で表される還元性基が 1 電子酸化されて生成する 1 電子酸化体が、引き続く X-Y 結合の開裂反応を伴って Y を脱離して X ラジカルを生成し、そこからさらにもう 1 電子を放出し得る化合物。

#### 【0152】

上記タイプ 1 およびタイプ 3～5 の化合物のうち好ましいものは、「分子内にハロゲン化銀への吸着性基を有する化合物」であるか、または「分子内に、分光増感色素の部分構造を有する化合物」である。より好ましくは「分子内にハロゲン化銀への吸着性基を有する化合物」である。タイプ 1～4 の化合物はより好ましくは「2 つ以上のメルカプト基で置換された含窒素ヘテロ環基を吸着性基として有する化合物」である。

#### 【0153】

タイプ 1～5 の化合物について詳細に説明する。

タイプ 1 の化合物において「結合開裂反応」とは具体的に炭素-炭素、炭素-ケイ素、炭素-水素、炭素-ホウ素、炭素-スズ、炭素-ゲルマニウムの各元素間の結合の開裂を意味し、炭素-水素結合の開裂がさらにこれらに付随してもよい。タイプ 1 の化合物は 1 電子酸化されて 1 電子酸化体となった後に、初めて結合開裂反応を伴って、さらに 2 電子以上(好ましくは 3 電子以上)の電子を放出し得る化合物である。

#### 【0154】

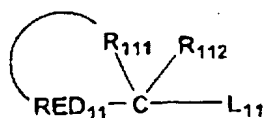
タイプ 1 の化合物のうち好ましい化合物は一般式(A)、一般式(B)、一般式(1)、一般式(2)または一般式(3)で表される。

#### 【0155】

一般式(A)

## 【化 18】

一般式 (A)

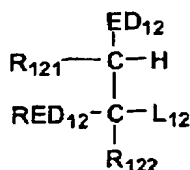


## 【0156】

一般式 (B)

## 【化 19】

一般式 (B)



## 【0157】

一般式 (A) において  $RED_{11}$  は 1 電子酸化され得る還元性基を表し、 $L_{11}$  は脱離基を表す。 $R_{112}$  は水素原子または置換基を表す。 $R_{111}$  は炭素原子 (C) および  $RED_{11}$  と共に、5 員もしくは 6 員の芳香族環 (芳香族ヘテロ環を含む) のテトラヒドロ体、ヘキサヒドロ体、もしくはオクタヒドロ体に相当する環状構造を形成し得る非金属原子団を表す。

## 【0158】

一般式 (B) において  $RED_{12}$  は 1 電子酸化され得る還元性基を表し、 $L_{12}$  は脱離基を表す。 $R_{121}$  および  $R_{122}$  は、それぞれ水素原子または置換基を表す。 $ED_{12}$  は電子供与性基を表す。一般式 (B) において  $R_{121}$  と  $RED_{12}$ 、 $R_{121}$  と  $R_{122}$ 、または  $ED_{12}$  と  $RED_{12}$  とは、互いに結合して環状構造を形成していてもよい。

## 【0159】

これら一般式 (A) または一般式 (B) で表される化合物は、 $RED_{11}$  または  $RED_{12}$  で表される還元性基が 1 電子酸化された後、自発的に  $L_{11}$  または  $L_{12}$  を結合開裂反応により離脱することで、これに伴いさらに電子を 2 つ以上、好ましくは

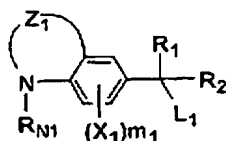
3つ以上放出し得る化合物である。

【0160】

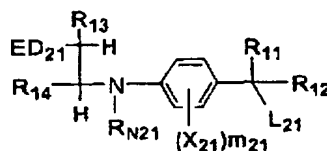
一般式(1)、一般式(2)、一般式(3)

【化20】

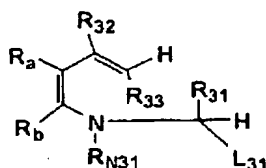
一般式(1)



一般式(2)



一般式(3)



【0161】

一般式(1)において $Z_1$ は窒素原子およびベンゼン環の2つの炭素原子と共に6員環を形成し得る原子団を表し、 $R_1$ 、 $R_2$ 、 $R_{N1}$ はそれぞれ水素原子または置換基を表し、 $X_1$ はベンゼン環に置換可能な置換基を表し、 $m_1$ は0~3の整数を表し、 $L_1$ は脱離基を表す。一般式(2)において $ED_{21}$ は電子供与性基を表し、 $R_{11}$ 、 $R_{12}$ 、 $R_{N21}$ 、 $R_{13}$ 、 $R_{14}$ はそれぞれ水素原子または置換基を表し、 $X_{21}$ はベンゼン環に置換可能な置換基を表し、 $m_{21}$ は0~3の整数を表し、 $L_{21}$ は脱離基を表す。 $R_{N21}$ 、 $R_{13}$ 、 $R_{14}$ 、 $X_{21}$ および $ED_{21}$ は、互いに結合して環状構造を形成していてもよい。一般式(3)において $R_{32}$ 、 $R_{33}$ 、 $R_{31}$ 、 $R_{N31}$ 、 $R_a$ 、 $R_b$ はそれぞれ水素原子または置換基を表し、 $L_{31}$ は脱離基を表す。但し $R_{N31}$ がアリール基以外の基を表す時、 $R_a$ および $R_b$ は互いに結合して芳香族環を形成する。

【0162】

これら化合物は1電子酸化された後、自発的に $L_1$ 、 $L_{21}$ 、または $L_{31}$ を結合開裂反応により離脱することで、これに伴いさらに電子を2つ以上、好ましくは3つ以上放出し得る化合物である。

## 【0163】

以下、先ず一般式(A)で表される化合物について詳しく説明する。

一般式(A)において  $RED_{11}$  で表される 1 電子酸化され得る還元性基は、後述する  $R_{111}$  と結合して特定の環形成をし得る基であり、具体的には次の 1 価基から環形成をするのに適切な箇所の水素原子 1 個を除いた 2 価基が挙げられる。例えば、アルキルアミノ基、アリールアミノ基(アニリノ基、ナフチルアミノ基等)、ヘテロ環アミノ基(ベンズチアゾリルアミノ基、ピロリルアミノ基等)、アルキルチオ基、アリールチオ基(フェニルチオ基等)、ヘテロ環チオ基、アルコキシ基、アリールオキシ基(フェノキシ基等)、ヘテロ環オキシ基、アリール基(フェニル基、ナフチル基、アントラニル基等)、芳香族または非芳香族のヘテロ環基(5 員～7 員の、単環もしくは縮合環の、窒素原子、硫黄原子、酸素原子、セレン原子のうち少なくとも 1 つのヘテロ原子を含むヘテロ環で、その具体例としては、例えばテトラヒドロキノリン環、テトラヒドロイソキノリン環、テトラヒドロキノキサリン環、テトラヒドロキナゾリン環、インドリン環、インドール環、インダゾール環、カルバゾール環、フェノキサジン環、フェノチアジン環、ベンズチアゾリン環、ピロール環、イミダゾール環、チアゾリン環、ピペリジン環、ピロリジン環、モルホリン環、ベンゾイミダゾール環、ベンゾイミダゾリン環、ベンゾオキサゾリン環、メチレンジオキシフェニル環等が挙げられる)である(以後、便宜上  $RED_{11}$  は 1 価基名として記述する)。 $RED_{11}$  は置換基を有していてもよい。

## 【0164】

本発明において置換基とは、特に説明がない限り、以下の基から選ばれる置換基を意味する。ハロゲン原子、アルキル基(アラルキル基、シクロアルキル基、活性メチン基等を含む)、アルケニル基、アルキニル基、アリール基、ヘテロ環基(置換する位置は問わない)、4 級化された窒素原子を含むヘテロ環基(例えばピリジニオ基、イミダゾリオ基、キノリニオ基、イソキノリニオ基)、アシル基、アルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、カルバモイル基、カルボキシ基またはその塩、スルホニルカルバモイル基、アシルカルバモイル基、スルファモイルカルバモイル基、カルバゾイル基、オキサリル基、オキサモイル

基、シアノ基、カルボンイミドイル基、チオカルバモイル基、ヒドロキシ基、アルコキシ基(エチレンオキシ基もしくはプロピレンオキシ基単位を繰り返し含む基を含む)、アリールオキシ基、ヘテロ環オキシ基、アシルオキシ基、(アルコキシもしくはアリールオキシ)カルボニルオキシ基、カルバモイルオキシ基、スルホニルオキシ基、アミノ基、(アルキル、アリール、またはヘテロ環)アミノ基、アシルアミノ基、スルホンアミド基、ウレイド基、チオウレイド基、イミド基、(アルコキシもしくはアリールオキシ)カルボニルアミノ基、スルファモイルアミノ基、セミカルバジド基、チオセミカルバジド基、ヒドラジノ基、アンモニオ基、オキサモイルアミノ基、(アルキルもしくはアリール)スルホニルウレイド基、アシルウレイド基、アシルスルファモイルアミノ基、ニトロ基、メルカプト基、(アルキル、アリール、またはヘテロ環)チオ基、(アルキルまたはアリール)スルホニル基、(アルキルまたはアリール)スルフィニル基、スルホ基またはその塩、スルファモイル基、アシルスルファモイル基、スルホニルスルファモイル基またはその塩、リン酸アミドもしくはリン酸エステル構造を含む基、等が挙げられる。これら置換基は、これら置換基でさらに置換されていてもよい。

#### 【0165】

RED<sub>11</sub>として好ましくは、アルキルアミノ基、アリールアミノ基、ヘテロ環アミノ基、アリール基、芳香族または非芳香族のヘテロ環基であり、さらに好ましくはアリールアミノ基(特にアニリノ基)、アリール基(特にフェニル基)である。これらが置換基を有する時、置換基として好ましくはハロゲン原子、アルキル基、アルコキシ基、カルバモイル基、スルファモイル基、アシルアミノ基、スルホンアミド基である。

但しRED<sub>11</sub>がアリール基を表す時、アリール基は少なくとも1つの「電子供与性基」を有していることが好ましい。ここに「電子供与性基」とは、ヒドロキシ基、アルコキシ基、メルカプト基、スルホンアミド基、アシルアミノ基、アルキルアミノ基、アリールアミノ基、ヘテロ環アミノ基、活性メチン基、窒素原子を環内に少なくとも1つ含む5員の、単環もしくは縮合環の、電子過剰な芳香族ヘテロ環基(例えばインドリル基、ピロリル基、イミダゾリル基、ベンズイミダゾリル基、チアゾリル基、ベンズチアゾリル基、インダゾリル基など)、窒素原

子で置換する非芳香族含窒素ヘテロ環基(ピロリジニル基、インドリニル基、ピペリジニル基、ピペラジニル基、モルホリノ基などで環状のアミノ基とも呼べる基)である。ここで活性メチン基とは2つの「電子求引性基」で置換されたメチン基を意味し、ここに「電子求引性基」とはアシル基、アルコシカルボニル基、アリーールオキシカルボニル基、カルバモイル基、アルキルスルホニル基、アリーールスルホニル基、スルファモイル基、トリフルオロメチル基、シアノ基、ニトロ基、カルボンイミドイル基を意味する。ここで2つの電子求引性基は互いに結合して環状構造をとっていてもよい。

#### 【0166】

一般式(A)において $L_{11}$ は、具体的にはカルボキシ基もしくはその塩、シリル基、水素原子、トリアリールホウ素アニオン、トリアルキルスタニル基、トリアルキルゲルミル基、または $-CR_{C1}R_{C2}R_{C3}$ 基を表す。ここにシリル基とは具体的にトリアルキルシリル基、アリーールジアルキルシリル基、トリアリールシリル基などを表し、任意の置換基を有していてもよい。

#### 【0167】

$L_{11}$ がカルボキシ基の塩を表すとき、塩を形成するカウンターイオンとしてはアルカリ金属イオン、アルカリ土類金属イオン、重金属イオン、アンモニウムイオン、ホスホニウムイオンなどが挙げられ、好ましくはアルカリ金属イオンまたはアンモニウムイオンであり、アルカリ金属イオン(特に $Li^+$ 、 $Na^+$ 、 $K^+$ イオン)が最も好ましい。

#### 【0168】

$L_{11}$ が $-CR_{C1}R_{C2}R_{C3}$ 基を表す時、ここに $R_{C1}$ 、 $R_{C2}$ 、 $R_{C3}$ はそれぞれ独立に、水素原子、アルキル基、アリーール基、ヘテロ環基、アルキルチオ基、アリーールチオ基、アルキルアミノ基、アリーールアミノ基、ヘテロ環アミノ基、アルコキシ基、アリーールオキシ基、ヒドロキシ基を表し、これらが互いに結合して環状構造を形成していてもよく、さらに任意の置換基を有していてもよい。但し、 $R_{C1}$ 、 $R_{C2}$ 、 $R_{C3}$ のうち1つが水素原子もしくはアルキル基を表す時、残る2つが水素原子もしくはアルキル基を表すことはない。 $R_{C1}$ 、 $R_{C2}$ 、 $R_{C3}$ として好ましくは、それぞれ独立に、アルキル基、アリーール基(特にフェニル基)、アルキルチ



オ基、アリールチオ基、アルキルアミノ基、アリールアミノ基、ヘテロ環基、アルコキシ基、ヒドロキシ基で、具体的にその例を挙げると、フェニル基、p-ジメチルアミノフェニル基、p-メトキシフェニル基、2,4-ジメトキシフェニル基、p-ヒドロキシフェニル基、メチルチオ基、フェニルチオ基、フェノキシ基、メトキシ基、エトキシ基、ジメチルアミノ基、N-メチルアニリノ基、ジフェニルアミノ基、モルホリノ基、チオモルホリノ基、ヒドロキシ基などが挙げられる。またこれらが互いに結合して環状構造を形成する場合の例としては1,3-ジチオラン-2-イル基、1,3-ジチアン-2-イル基、N-メチル-1,3-チアゾリジン-2-イル基、N-ベンジル-ベンゾチアゾリジン-2-イル基などが挙げられる。

-CR<sub>C1</sub>RC<sub>2</sub>RC<sub>3</sub>基が、R<sub>C1</sub>、R<sub>C2</sub>、R<sub>C3</sub>についてそれぞれ上述した範囲内で選択された結果として、一般式(A)からL<sub>11</sub>を除いた残基と同じ基を表す場合もまた好ましい。

#### 【0169】

一般式(A)においてL<sub>11</sub>は、好ましくはカルボキシ基またはその塩、および水素原子である。より好ましくはカルボキシ基またはその塩である。

#### 【0170】

L<sub>11</sub>が水素原子を表す時、一般式(A)で表される化合物は、分子内に内在する塩基部位を有していることが好ましい。この塩基部位の作用により、一般式(A)で表される化合物が酸化された後、L<sub>11</sub>で表される水素原子が脱プロトン化されて、ここからさらに電子が放出されるのである。

#### 【0171】

ここに塩基とは、具体的に約1～約10のpKaを示す酸の共役塩基である。例えば含窒素ヘテロ環類(ピリジン類、イミダゾール類、ベンゾイミダゾール類、チアゾール類など)、アニリン類、トリアルキルアミン類、アミノ基、炭素酸類(活性メチレンアニオンなど)、チオ酢酸アニオン、カルボキシレート(-COO-)、サルフェート(-SO<sub>3</sub>-)、またはアミノオキシド(>N<sup>+</sup>(O<sup>-</sup>)-)などが挙げられる。好ましくは約1～約8のpKaを示す酸の共役塩基であり、カルボキシレート、サルフェート、またはアミノオキシドがより好ましく、カルボキシレート

が特に好ましい。これらの塩基がアニオンを有する時、対カチオンを有していてもよく、その例としてはアルカリ金属イオン、アルカリ土類金属イオン、重金属イオン、アンモニウムイオン、ホスホニウムイオンなどが挙げられる。これら塩基は、任意の位置で一般式(A)で表される化合物に連結される。これら塩基部位が結合する位置としては、一般式(A)のRED<sub>11</sub>、R<sub>111</sub>、R<sub>112</sub>の何れでもよく、またこれらの基の置換基に連結していてもよい。

#### 【0172】

一般式(A)においてR<sub>112</sub>は水素原子または炭素原子に置換可能な置換基を表す。但しR<sub>112</sub>がL<sub>11</sub>と同じ基を表すことはない。

R<sub>112</sub>は好ましくは水素原子、アルキル基、アリール基(フェニル基など)、アルコキシ基(メトキシ基、エトキシ基、ベンジルオキシ基など)、ヒドロキシ基、アルキルチオ基(メチルチオ基、ブチルチオ基など)、アミノ基、アルキルアミノ基、アリールアミノ基、ヘテロ環アミノ基であり、より好ましくは水素原子、アルキル基、アルコキシ基、ヒドロキシ基、フェニル基、アルキルアミノ基である。

#### 【0173】

一般式(A)においてR<sub>111</sub>が形成する環状構造とは、5員もしくは6員の芳香族環(芳香族ヘテロ環を含む)のテトラヒドロ体、ヘキサヒドロ体もしくはオクタヒドロ体に相当する環構造で、ここにヒドロ体とは、芳香族環(芳香族ヘテロ環を含む)に内在する炭素-炭素2重結合(または炭素-窒素2重結合)が部分的に水素化された環構造を意味し、テトラヒドロ体とは2つの、ヘキサヒドロ体とは3つの、オクタヒドロ体とは4つの、炭素-炭素2重結合(または炭素-窒素2重結合)が水素化された構造を意味する。水素化されることで芳香族環は、部分的に水素化された非芳香族の環構造となる。

具体的には、ピロリジン環、イミダゾリジン環、チアゾリジン環、ピラゾリジン環およびオキサゾリジン環、ピペリジン環、テトラヒドロピリジン環、テトラヒドロピリミジン環、ピペラジン環、テトラリン環、テトラヒドロキノリン環、テトラヒドロイソキノリン環、テトラヒドロキナゾリン環、およびテトラヒドロキノキサリン環、テトラヒドロカルバゾール環、オクタヒドロフェナントリジン

環等が挙げられる。これらの環構造は任意の置換基を有していてもよい。

#### 【0174】

R<sub>111</sub>が形成する環状構造としてさらに好ましくは、ピロリジン環、イミダゾリジン環、ピペリジン環、テトラヒドロピリジン環、テトラヒドロピリミジン環、ピペラジン環、テトラヒドロキノリン環、テトラヒドロイソキノリン環、テトラヒドロキナゾリン環、テトラヒドロキノキサリン環、テトラヒドロカルバゾール環であり、特に好ましくは、ピロリジン環、ピペリジン環、ピペラジン環、テトラヒドロピリジン環、テトラヒドロキノリン環、テトラヒドロイソキノリン環、テトラヒドロキナゾリン環、テトラヒドロキノキサリン環であり、最も好ましくはピロリジン環、ピペリジン環、テトラヒドロピリジン環、テトラヒドロキノリン環、テトラヒドロイソキノリン環である。

#### 【0175】

一般式(B)においてR E D<sub>12</sub>、L<sub>12</sub>は、それぞれ一般式(A)のR E D<sub>11</sub>、L<sub>11</sub>に同義の基であり、その好ましい範囲もまた同じである。但し、R E D<sub>12</sub>は下記の環状構造を形成する場合以外は1価基であり、具体的にはR E D<sub>11</sub>に記載した1価基名の基が挙げられる。R<sub>121</sub>およびR<sub>122</sub>は一般式(A)のR<sub>112</sub>に同義の基であり、その好ましい範囲もまた同じである。E D<sub>12</sub>は電子供与性基を表す。R<sub>121</sub>とR E D<sub>12</sub>、R<sub>121</sub>とR<sub>122</sub>、またはE D<sub>12</sub>とR E D<sub>12</sub>とは、互いに結合して環状構造を形成していてもよい。

#### 【0176】

一般式(B)においてE D<sub>12</sub>で表される電子供与性基とは、R E D<sub>11</sub>がアリール基を表すときの置換基として説明した電子供与性基と同じものである。E D<sub>12</sub>として好ましくはヒドロキシ基、アルコキシ基、メルカプト基、スルホンアミド基、アルキルアミノ基、アリールアミノ基、活性メチン基、窒素原子を環内に少なくとも1つ含む5員の、単環もしくは縮合環の、電子過剰な芳香族ヘテロ環基、窒素原子で置換する非芳香族含窒素ヘテロ環基、およびこれら電子供与性基で置換されたフェニル基であり、さらにヒドロキシ基、メルカプト基、スルホンアミド基、アルキルアミノ基、アリールアミノ基、活性メチン基、窒素原子で置換する非芳香族含窒素ヘテロ環基、およびこれら電子供与性基で置換されたフェニル

基(例えばp-ヒドロキシフェニル基、p-ジアルキルアミノフェニル基、o,p-ジアルコキシフェニル基等)がより好ましい。

#### 【0177】

一般式(B)において $R_{121}$ と $RED_{12}$ 、 $R_{122}$ と $R_{121}$ 、または $ED_{12}$ と $RED_{12}$ とは、互いに結合して環状構造を形成していてもよい。ここで形成される環状構造とは、非芳香族の炭素環もしくはヘテロ環であって、5員～7員環の単環または縮合環で、置換もしくは無置換の環状構造である。 $R_{121}$ と $RED_{12}$ とが環状構造を形成するとき、その具体例としては、一般式(A)において $R_{111}$ が形成する環状構造の例として挙げたものに加えて、ピロリン環、イミダゾリン環、チアゾリン環、ピラゾリン環、オキサゾリン環、インダン環、モルホリン環、インドリン環、テトラヒドロ-1,4-オキサジン環、2,3-ジヒドロベンゾ-1,4-オキサジン環、テトラヒドロ-1,4-チアジン環、2,3-ジヒドロベンゾ-1,4-チアジン環、2,3-ジヒドロベンゾフラン環、2,3-ジヒドロベンゾチオフェン環等が挙げられる。 $ED_{12}$ と $RED_{12}$ とが環状構造を形成するとき、 $ED_{12}$ は好ましくはアミノ基、アルキルアミノ基、アリールアミノ基を表し、形成される環構造の具体例としては、テトラヒドロピラジン環、ピペラジン環、テトラヒドロキノキサリン環、テトラヒドロイソキノリン環などが挙げられる。 $R_{122}$ と $R_{121}$ とが環状構造を形成するとき、その具体例としてはシクロヘキサン環、シクロペンタン環などが挙げられる。

#### 【0178】

次に一般式(1)～(3)について説明する。

一般式(1)～(3)において $R_1$ 、 $R_2$ 、 $R_{11}$ 、 $R_{12}$ 、 $R_{31}$ は、一般式(A)の $R_{112}$ と同義の基であり、その好ましい範囲もまた同じである。 $L_1$ 、 $L_{21}$ 、 $L_{31}$ は、一般式(A)の $L_{11}$ について説明した中で具体例として挙げた基と同じ脱離基を表し、その好ましい範囲もまた同じである。 $X_1$ 、 $X_{21}$ で表される置換基としては、一般式(A)の $RED_{11}$ が置換基を有する時の置換基の例と同じであり、好ましい範囲も同じである。 $m_1$ 、 $m_{21}$ は好ましくは0～2の整数であり、より好ましくは0または1である。

#### 【0179】

$R_{N1}$ 、 $R_{N21}$ 、 $R_{N31}$ が置換基を表す時、置換基としてはアルキル基、アリール基、ヘテロ環基が好ましく、これらはさらに任意の置換基を有していてもよい。 $R_{N1}$ 、 $R_{N21}$ 、 $R_{N31}$ は水素原子、アルキル基またはアリール基が好ましく、水素原子またはアルキル基がより好ましい。

#### 【0180】

$R_{13}$ 、 $R_{14}$ 、 $R_{33}$ 、 $R_a$ 、 $R_b$ が置換基を表す時、置換基として好ましくは、アルキル基、アリール基、アシル基、アルコキシカルボニル基、カルバモイル基、シアノ基、アルコキシ基、アシルアミノ基、スルホンアミド基、ウレイド基、チオウレイド基、アルキルチオ基、アリールチオ基、アルキルスルホニル基、アリールスルホニル基、スルファモイル基などである。

#### 【0181】

一般式(1)において $Z_1$ が形成する6員環は、一般式(1)のベンゼン環と縮合した非芳香族のヘテロ環であり、具体的には縮合するベンゼン環も含めた環構造としてテトラヒドロキノリン環、テトラヒドロキノキサリン環、テトラヒドロキナゾリン環であり、好ましくはテトラヒドロキノリン環、テトラヒドロキノキサリン環である。これらは置換基を有していてもよい。

#### 【0182】

一般式(2)において $ED_{21}$ は、一般式(B)の $ED_{12}$ と同義の基であり、その好ましい範囲もまた同じである。

#### 【0183】

一般式(2)において $R_{N21}$ 、 $R_{13}$ 、 $R_{14}$ 、 $X_{21}$ および $ED_{21}$ のいずれか2つは、互いに結合して環状構造を形成していてもよい。ここで $R_{N21}$ と $X_{21}$ が結合して形成される環状構造とは、好ましくはベンゼン環と縮合した5員~7員の非芳香族の炭素環もしくはヘテロ環であって、その具体例としては、テトラヒドロキノリン環、テトラヒドロキノキサリン環、インドリン環、2,3-ジヒドロ-5,6-ベンゾ-1,4-チアジン環などが挙げられる。好ましくはテトラヒドロキノリン環、テトラヒドロキノキサリン環、インドリン環である。

#### 【0184】

一般式(3)において $R_{N31}$ がアリール基以外の基を表す時、 $R_a$ および $R_b$ は

互いに結合して芳香族環を形成する。ここに芳香族環とはアリール基（例えばフェニル基、ナフチル基）および芳香族ヘテロ環基（例えばピリジン環基、ピロール環基、キノリン環基、インドール環基など）であり、アリール基が好ましい。該芳香族環基は任意の置換基を有していてもよい。

一般式（3）において  $R_a$  および  $R_b$  は、互いに結合して芳香族環（特にフェニル基）を形成する場合は好ましい。

#### 【0185】

一般式（3）において  $R_{32}$  は好ましくは水素原子、アルキル基、アリール基、ヒドロキシ基、アルコキシ基、メルカプト基、アミノ基などであり、ここに  $R_{32}$  がヒドロキシ基を表す時、同時に  $R_{33}$  が「電子求引性基」を表す場合も好ましい例の 1 つである。ここに「電子求引性基」とは、先に説明したものと同一であり、アシル基、アルコシキカルボニル基、カルバモイル基、シアノ基が好ましい。

#### 【0186】

次にタイプ 2 の化合物について説明する。

タイプ 2 の化合物において「結合開裂反応」とは炭素-炭素、炭素-ケイ素、炭素-水素、炭素-ホウ素、炭素-スズ、炭素-ゲルマニウムの各元素間の結合の開裂を意味し、炭素-水素結合の開裂がこれに付随してもよい。

#### 【0187】

タイプ 2 の化合物は分子内にハロゲン化銀への吸着性基を 2 つ以上（好ましくは 2 ～ 6 つ、より好ましくは 2 ～ 4 つ）有する化合物である。より好ましくは 2 つ以上のメルカプト基で置換された含窒素ヘテロ環基を吸着性基として有する化合物である。吸着性基の数は、好ましくは 2 ～ 6、さらに好ましくは 2 ～ 4 が良い。吸着性基については後述する。

#### 【0188】

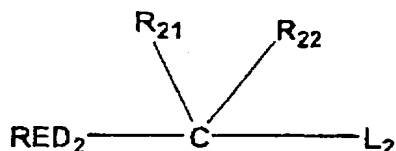
タイプ 2 の化合物のうち好ましい化合物は一般式 (C) で表される。

#### 【0189】

一般式 (C)

## 【化 21】

一般式 (C)



## 【0190】

ここに一般式 (C) で表される化合物は、 $RED_2$  で表される還元性基が 1 電子酸化された後、自発的に  $L_2$  を結合開裂反応により離脱することで、これに伴いさらに電子を 1 つ放出し得る化合物である。

## 【0191】

一般式 (C) において  $RED_2$  は一般式 (B) の  $RED_{12}$  と同義の基を表し、その好ましい範囲も同じである。 $L_2$  は一般式 (A) の  $L_{11}$  について説明したのと同義の基を表し、その好ましい範囲も同じである。なお  $L_2$  がシリル基を表す時、該化合物は分子内に、2 つ以上のメルカプト基で置換された含窒素ヘテロ環基を吸着性基として有する化合物である。 $R_{21}$ 、 $R_{22}$  は水素原子または置換基を表し、これらは一般式 (A) の  $R_{112}$  と同義の基であり、その好ましい範囲も同じである。 $RED_2$  と  $R_{21}$  とは互いに結合して環構造を形成していてもよい。

## 【0192】

ここで形成される環構造とは、5 員～7 員の、単環もしくは縮合環の、非芳香族の炭素環またはヘテロ環であり、置換基を有していてもよい。但し該環構造が、芳香族環または芳香族ヘテロ環のテトラヒドロ体、ヘキサヒドロ体もしくはオクタヒドロ体に相当する環構造であることはない。環構造として好ましくは、芳香族環または芳香族ヘテロ環のジヒドロ体に相当する環構造で、その具体例としては、例えば 2-ピロリン環、2-イミダゾリン環、2-チアゾリン環、1, 2-ジヒドロピリジン環、1, 4-ジヒドロピリジン環、インドリン環、ベンゾイミダゾリン環、ベンゾチアゾリン環、ベンゾオキサゾリン環、2, 3-ジヒドロベンゾチオフェン環、2, 3-ジヒドロベンゾフラン環、ベンゾ- $\alpha$ -ピラン環、1, 2-ジヒドロキノリン環、1, 2-ジヒドロキナゾリン環、1, 2-ジヒドロキノキサリン環などが挙げられ、好ましくは 2-イミダゾリン環、2-チア

ゾリン環、インドリン環、ベンゾイミダゾリン環、ベンゾチアゾリン環、ベンゾオキサゾリン環、1, 2-ジヒドロピリジン環、1, 2-ジヒドロキノリン環、1, 2-ジヒドロキナゾリン環、1, 2-ジヒドロキノキサリン環などであり、インドリン環、ベンゾイミダゾリン環、ベンゾチアゾリン環、1, 2-ジヒドロキノリン環がより好ましく、インドリン環が特に好ましい。

#### 【0193】

次にタイプ3の化合物について説明する。

タイプ3の化合物において「結合形成過程」とは炭素-炭素、炭素-窒素、炭素-硫黄、炭素-酸素などの原子間結合の形成を意味する。

#### 【0194】

タイプ3の化合物は好ましくは、1電子酸化されて生成する1電子酸化体が、引き続いて分子内に共存する反応性基部位（炭素-炭素2重結合部位、炭素-炭素3重結合部位、芳香族基部位、またはベンゾ縮環の非芳香族ヘテロ環基部位）と反応して結合を形成した後に、さらに1電子もしくはそれ以上の電子を放出し得ることを特徴とする化合物である。

#### 【0195】

さらに詳細に述べるとタイプ3の化合物は、1電子酸化されて生成するその1電子酸化体（カチオンラジカル種、またはそこからプロトンの脱離により生成する中性のラジカル種）が、同じ分子内に共存する上記反応性基と反応し、結合を形成して、分子内に新たに環構造を有するラジカル種を生成する。そしてこのラジカル種から、直接もしくはプロトンの脱離を伴って、2電子目の電子が放出される特徴を有している。

そしてさらにタイプ3の化合物の中には、そうして生成した2電子酸化体がその後、ある場合には加水分解反応を受けた後に、またある場合には直接プロトンの移動を伴う互変異性化反応を起して、そこからさらに1電子以上、通常2電子以上の電子を放出する場合がある。あるいはまたこうした互変異性化反応を経由せずに直接2電子酸化体から、さらに1電子以上、通常2電子以上の電子を放出する能力を有しているものも含まれる。

#### 【0196】



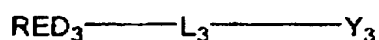
タイプ3の化合物は好ましくは、一般式(D)で表される。

【0197】

一般式 (D)

【化22】

一般式(D)



【0198】

一般式(D)においてRED<sub>3</sub>は1電子酸化され得る還元性基を表し、Y<sub>3</sub>はRED<sub>3</sub>が1電子酸化された後に反応する反応性基部位を表し、具体的には炭素-炭素2重結合部位、炭素-炭素3重結合部位、芳香族基部位、またはベンゾ縮環の非芳香族ヘテロ環基部位を含む有機基を表す。L<sub>3</sub>はRED<sub>3</sub>とY<sub>3</sub>とを連結する連結基を表す。

【0199】

RED<sub>3</sub>は一般式(B)のRED<sub>12</sub>と同義の基を表し、好ましくはアリールアミノ基、ヘテロ環アミノ基、アリールオキシ基、アリールチオ基、アリール基、芳香族または非芳香族のヘテロ環基（特に含窒素ヘテロ環基が好ましい）であり、さらに好ましくはアリールアミノ基、ヘテロ環アミノ基、アリール基、芳香族または非芳香族のヘテロ環基であり、このうちヘテロ環基に関しては、テトラヒドロキノリン環基、テトラヒドロキノキサリン環基、テトラヒドロキナゾリン環基、インドリン環基、インドール環基、カルバゾール環基、フェノキサジン環基、フェノチアジン環基、ベンゾチアゾリン環基、ピロール環基、イミダゾール環基、チアゾール環基、ベンゾイミダゾール環基、ベンゾイミダゾリン環基、ベンゾチアゾリン環基、3,4-メチレンジオキシフェニル-1-イル基などが好ましい。

RED<sub>3</sub>として特に好ましくはアリールアミノ基（特にアニリノ基）、アリール基（特にフェニル基）、芳香族または非芳香族のヘテロ環基である。

【0200】

ここでRED<sub>3</sub>がアリール基を表す時、アリール基は少なくとも1つの「電子供与性基」を有していることが好ましい。「電子供与性基」は先に説明したもの

と同じである。

#### 【0201】

$RED_3$ がアリール基を表す時、そのアリール基の置換基としてより好ましくはアルキルアミノ基、ヒドロキシ基、アルコキシ基、メルカプト基、スルホンアミド基、活性メチン基、窒素原子で置換する非芳香族含窒素ヘテロ環基であり、さらに好ましくはアルキルアミノ基、ヒドロキシ基、活性メチン基、窒素原子で置換する非芳香族含窒素ヘテロ環基であり、最も好ましくはアルキルアミノ基、窒素原子で置換する非芳香族含窒素ヘテロ環基である。

#### 【0202】

$Y_3$ で表される炭素-炭素2重結合部位を含む有機基（例えばビニル基）が置換基を有するとき、その置換基として好ましくは、アルキル基、フェニル基、アシル基、シアノ基、アルコキシカルボニル基、カルバモイル基、電子供与基などであり、ここに電子供与性基として好ましくは、アルコキシ基、ヒドロキシ基（シリル基で保護されていてもよく、例えばトリメチルシリルオキシ基、*t*-ブチルジメチルシリルオキシ基、トリフェニルシリルオキシ基、トリエチルシリルオキシ基、フェニルジメチルシリルオキシ基などが挙げられる）、アミノ基、アルキルアミノ基、アリールアミノ基、スルホンアミド基、活性メチン基、メルカプト基、アルキルチオ基、およびこれら電子供与性基を置換基に有するフェニル基である。

#### 【0203】

なおここで炭素-炭素2重結合部位を含む有機基が置換基としてヒドロキシ基を有する時、 $Y_3$ は右記部分構造： $>C_1=C_2(-OH)-$ を含むことになるが、これは互変異性化して右記部分構造： $>C_1H-C_2(=O)-$ となっても良い。さらにこの場合に、該 $C_1$ 炭素に置換する置換基が電子求引性基である場合もまた好ましく、この場合 $Y_3$ は「活性メチレン基」または「活性メチン基」の部分構造を有することになる。このような活性メチレン基または活性メチン基の部分構造を与え得る電子求引性基とは、上述の「活性メチン基」の説明の中で説明したものと同一である。

#### 【0204】

Y<sub>3</sub>で表される炭素-炭素3重結合部位を含む有機基（例えばエチニル基）が置換基を有するとき、その置換基としてはアルキル基、フェニル基、アルコキシカルボニル基、カルバモイル基、電子供与基などが好ましい。

#### 【0205】

Y<sub>3</sub>が芳香族基部位を含む有機基を表す時、芳香族基として好ましくは電子供与性基を置換基として有するアリール基（特にフェニル基が好ましい）またはインドール環基で、ここに電子供与性基として好ましくは、ヒドロキシ基（シリル基で保護されていてもよい）、アルコキシ基、アミノ基、アルキルアミノ基、活性メチン基、スルホンアミド基、メルカプト基である。

#### 【0206】

Y<sub>3</sub>がベンゾ縮環の非芳香族ヘテロ環基部位を含む有機基を表す時、ベンゾ縮環の非芳香族ヘテロ環基として好ましくはアニリン構造を部分構造として内在するもので、例えば、インドリン環基、1, 2, 3, 4-テトラヒドロキノリン環基、1, 2, 3, 4-テトラヒドロキノキサリン環基、4-キノロン環基などが挙げられる。

#### 【0207】

Y<sub>3</sub>で表される反応性基としてより好ましくは、炭素-炭素2重結合部位、芳香族基部位、またはベンゾ縮環の非芳香族ヘテロ環基を含む有機基である。さらに好ましくは、炭素-炭素2重結合部位、電子供与性基を置換基として有するフェニル基、インドール環基、アニリン構造を部分構造として内在するベンゾ縮環の非芳香族ヘテロ環基である。ここに炭素-炭素2重結合部位は少なくとも1つの電子供与性基を置換基として有することがより好ましい。

#### 【0208】

Y<sub>3</sub>で表される反応性基が、これまでに説明した範囲から選択された結果として、RED<sub>3</sub>で表される還元性基と同じ部分構造を有する場合もまた、一般式（D）で表される化合物の好ましい例である。

#### 【0209】

L<sub>3</sub>は、RED<sub>3</sub>とY<sub>3</sub>とを連結する連結基を表し、具体的には単結合、アルキレン基、アリーレン基、ヘテロ環基、-O-、-S-、-NR<sub>N</sub>-、-C(=O

)  $-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-SO-$ 、 $-P(=O)-$ の各基の単独、またはこれらの基の組み合わせからなる基を表す。ここに $R_N$ は水素原子、アルキル基、アリール基、ヘテロ環基を表す。 $L_3$ で表される連結基は任意の置換基を有していてもよい。 $L_3$ で表される連結基は、 $RED_3$ および $Y_3$ で表される基の任意の位置で、それぞれの任意の1個の水素原子と置換する形で、連結され得る。

$L_3$ の好ましい例としては、単結合、アルキレン基(特にメチレン基、エチレン基、プロピレン基)、アリーレン基(特にフェニレン基)、 $-C(=O)-$ 基、 $-O-$ 基、 $-NH-$ 基、 $-N$ (アルキル基) $-$ 基、およびこれらの基の組み合わせからなる2価の連結基が挙げられる。

#### 【0210】

$L_3$ で表される基は、 $RED_3$ が酸化されて生成するカチオンラジカル種( $X^+$ ・)、またはそこからプロトンの脱離を伴って生成するラジカル種( $X\cdot$ )と、 $Y_3$ で表される反応性基とが反応して結合形成する際、これに関わる原子団が、 $L_3$ を含めて3~7員の環状構造を形成しうることが好ましい。この為にはラジカル種( $X^+\cdot$ または $X\cdot$ )、 $Y$ で表される反応性基、および $L$ が、3~7個の原子団で連結されていることが好ましい。

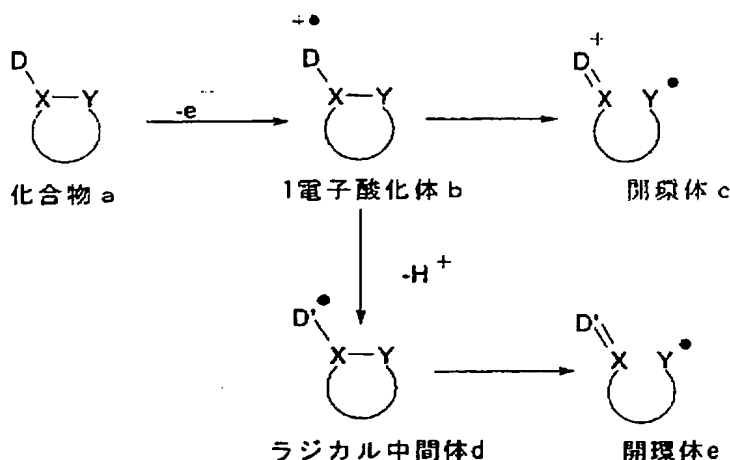
#### 【0211】

次にタイプ4の化合物について説明する。

タイプ4の化合物は還元性基の置換した環構造を有する化合物であり、該還元性基が1電子酸化された後、環構造の開裂反応を伴ってさらに1電子もしくはそれ以上の電子を放出しうる化合物である。ここで言う環構造の開裂反応とは、下記で表される形式のものを意味する。

#### 【0212】

## 【化 2 3】



## 【0 2 1 3】

式中、化合物aはタイプ4の化合物を表す。化合物a中、Dは還元性基を表し、X、Yは環構造中の1電子酸化後に開裂する結合を形成している原子を表す。まず化合物aが1電子酸化されて1電子酸化体bを生成する。ここからD-Xの単結合が2重結合になると同時にX-Yの結合が切断され開環体cが生成する。あるいはまた1電子酸化体bからプロトンの脱離を伴ってラジカル中間体dが生成し、ここから同様に開環体eを生成する経路をとる場合もある。このように生成した開環体cまたはeから、引き続きさらに1つ以上の電子が放出される点に本発明の化合物の特徴がある。

## 【0 2 1 4】

タイプ4の化合物が有する環構造とは、3～7員環の炭素環またはヘテロ環であり、単環もしくは縮環の、飽和もしくは不飽和の非芳香族の環を表す。好ましくは飽和の環構造であり、より好ましくは3員環あるいは4員環である。好ましい環構造としてはシクロプロパン環、シクロブタン環、オキシラン環、オキセタン環、アジリジン環、アゼチジン環、エピスルフィド環、チエタン環が挙げられる。より好ましくはシクロプロパン環、シクロブタン環、オキシラン環、オキセタン環、アゼチジン環であり、特に好ましくはシクロプロパン環、シクロブタン環、アゼチジン環である。環構造は任意の置換基を有していても良い。

## 【0 2 1 5】

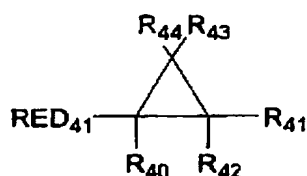
タイプ4の化合物は好ましくは一般式(E)または(F)で表される。

【0216】

一般式 (E)

【化24】

一般式 (E)

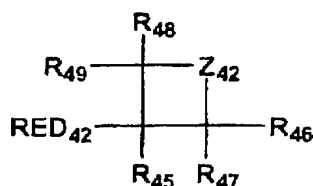


【0217】

一般式 (F)

【化25】

一般式 (F)



【0218】

一般式(E)および一般式(F)においてRED<sub>41</sub>およびRED<sub>42</sub>は、それぞれ一般式(B)のRED<sub>12</sub>と同義の基を表し、その好ましい範囲もまた同じである。R<sub>40</sub>~R<sub>44</sub>およびR<sub>45</sub>~R<sub>49</sub>は、それぞれ水素原子または置換基を表す。一般式(F)においてZ<sub>42</sub>は、-CR<sub>420</sub>R<sub>421</sub>-, -NR<sub>423</sub>-, または-O-を表す。ここにR<sub>420</sub>、R<sub>421</sub>は、それぞれ水素原子または置換基を表し、R<sub>423</sub>は水素原子、アルキル基、アリール基またはヘテロ環基を表す。

【0219】

一般式(E)および一般式(F)においてR<sub>40</sub>およびR<sub>45</sub>は、好ましくは水素原子、アルキル基、アリール基、ヘテロ環基を表し、水素原子、アルキル基、アリール基がより好ましい。R<sub>41</sub>~R<sub>44</sub>およびR<sub>46</sub>~R<sub>49</sub>として好ましくは水素原子、

アルキル基、アルケニル基、アリール基、ヘテロ環基、アリールチオ基、アルキルチオ基、アシルアミノ基、スルホンアミド基であり、より好ましくは水素原子、アルキル基、アリール基、ヘテロ環基である。

#### 【0220】

R<sub>41</sub>～R<sub>44</sub>は、これらのうち少なくとも1つがドナー性基である場合と、R<sub>41</sub>とR<sub>42</sub>、あるいはR<sub>43</sub>とR<sub>44</sub>がともに電子求引性基である場合が好ましい。より好ましくはR<sub>41</sub>～R<sub>44</sub>の少なくとも1つがドナー性基である場合である。さらに好ましくはR<sub>41</sub>～R<sub>44</sub>の少なくとも1つがドナー性基であり且つ、R<sub>41</sub>～R<sub>44</sub>の中でドナー性基でない基が水素原子またはアルキル基である場合である。

#### 【0221】

ここで言うドナー性基とは、「電子供与性基」、または少なくとも1つの「電子供与性基」で置換されたアリール基である。ドナー性基として好ましくはアルキルアミノ基、アリールアミノ基、ヘテロ環アミノ基、窒素原子を環内に少なくとも1つ含む5員の、単環もしくは縮合環の、電子過剰な芳香族ヘテロ環基、窒素原子で置換する非芳香族含窒素ヘテロ環基、少なくとも1つの電子供与性基で置換されたフェニル基が用いられる。より好ましくはアルキルアミノ基、アリールアミノ基、窒素原子を環内に少なくとも1つ含む5員の、単環もしくは縮合環の、電子過剰な芳香族ヘテロ環基（インドール環、ピロール環、カルバゾール環など）、電子供与性基で置換されたフェニル基（3つ以上のアルコキシ基で置換されたフェニル基、ヒドロキシ基またはアルキルアミノ基またはアリールアミノ基で置換されたフェニル基など）が用いられる。特に好ましくはアリールアミノ基、窒素原子を環内に少なくとも1つ含む5員の、単環もしくは縮合環の、電子過剰な芳香族ヘテロ環基（特に3-インドリル基）、電子供与性基で置換されたフェニル基（特にトリアルコキシフェニル基、アルキルアミノ基またはアリールアミノ基で置換されたフェニル基）が用いられる。

#### 【0222】

Z<sub>42</sub>として好ましくは-CR<sub>420</sub>R<sub>421</sub>-または-NR<sub>423</sub>-であり、より好ましくは-NR<sub>423</sub>-である。R<sub>420</sub>、R<sub>421</sub>は好ましくは、水素原子、アルキル基、アリール基、ヘテロ環基、アシルアミノ基、スルホンアミノ基であり、より好

ましくは水素原子、アルキル基、アリール基、ヘテロ環基である。R<sub>423</sub>は好ましくは水素原子、アルキル基、アリール基、芳香族ヘテロ環基を表し、より好ましくは水素原子、アルキル基、アリール基である。

### 【0223】

R<sub>40</sub>～R<sub>49</sub>およびR<sub>420</sub>、R<sub>421</sub>、R<sub>423</sub>の各基が置換基である場合にはそれぞれ総炭素数が40以下のものが好ましく、より好ましくは総炭素数30以下で、特に好ましくは総炭素数15以下である。またこれらの置換基は互いに結合して、あるいは分子中の他の部位(R<sub>ED41</sub>、R<sub>ED42</sub>あるいはZ<sub>42</sub>)と結合して環を形成していても良い。

### 【0224】

本発明のタイプ1～4の化合物においてハロゲン化銀への吸着性基とは、ハロゲン化銀に直接吸着する基、またはハロゲン化銀への吸着を促進する基であり、具体的には、メルカプト基(またはその塩)、チオン基(—C(=S)—)、窒素原子、硫黄原子、セレン原子およびテルル原子から選ばれる少なくとも1つの原子を含むヘテロ環基、スルフィド基、カチオン性基、またはエチニル基である。但し、本発明のタイプ2の化合物においては、吸着性基としてスルフィド基は含まれない。

### 【0225】

吸着性基としてメルカプト基(またはその塩)とは、メルカプト基(またはその塩)そのものを意味すると同時に、より好ましくは、少なくとも1つのメルカプト基(またはその塩)の置換したヘテロ環基またはアリール基またはアルキル基を表す。ここにヘテロ環基は、5員～7員の、単環もしくは縮合環の、芳香族または非芳香族のヘテロ環基で、例えばイミダゾール環基、チアゾール環基、オキサゾール環基、ベンズイミダゾール環基、ベンズチアゾール環基、ベンズオキサゾール環基、トリアゾール環基、チアジアゾール環基、オキサジアゾール環基、テトラゾール環基、プリン環基、ピリジン環基、キノリン環基、イソキノリン環基、ピリミジン環基、トリアジン環基等が挙げられる。また4級化された窒素原子を含むヘテロ環基でもよく、この場合、置換したメルカプト基が解離してメソイオンとなっていててもよく、この様なヘテロ環基の例としてはイミダゾリウム環基



、ピラゾリウム環基、チアゾリウム環基、トリアゾリウム環基、テトラゾリウム環基、チアジアゾリウム環基、ピリジニウム環基、ピリミジニウム環基、トリアジニウム環基などが挙げられ、中でもトリアゾリウム環基(例えば1, 2, 4-トリアゾリウム-3-チオレート環基)が好ましい。アリール基としてはフェニル基またはナフチル基が挙げられる。アルキル基としては炭素数1~30の直鎖または分岐または環状のアルキル基が挙げられる。メルカプト基が塩を形成するとき、対イオンとしてはアルカリ金属、アルカリ土類金属、重金属などのカチオン( $\text{Li}^+$ 、 $\text{Na}^+$ 、 $\text{K}^+$ 、 $\text{Mg}^{2+}$ 、 $\text{Ag}^+$ 、 $\text{Zn}^{2+}$ 等)、アンモニウムイオン、4級化された窒素原子を含むヘテロ環基、ホスホニウムイオンなどが挙げられる。

#### 【0226】

吸着性基としてのメルカプト基はさらにまた、互変異性化してチオン基となってもよく、具体的にはチオアミド基(ここでは $-\text{C}(=\text{S})-\text{NH}-$ 基)、および該チオアミド基の部分構造を含む基、すなわち、鎖状もしくは環状のチオアミド基、チオウレイド基、チオウレタン基、またはジチオカルバミン酸エステル基などが挙げられる。ここで環状の例としてはチアゾリジン-2-チオン基、オキサゾリジン-2-チオン基、2-チオヒダントイン基、ローダニン基、イソローダニン基、チオバルビツール酸基、2-チオキソ-オキサゾリジン-4-オン基などが挙げられる。

#### 【0227】

吸着性基としてチオン基とは、上述のメルカプト基が互変異性化してチオン基となった場合を含め、メルカプト基に互変異性化できない(チオン基の $\alpha$ 位に水素原子を持たない)、鎖状もしくは環状のチオアミド基、チオウレイド基、チオウレタン基、またはジチオカルバミン酸エステル基も含まれる。

#### 【0228】

吸着性基として窒素原子、硫黄原子、セレン原子およびテルル原子から選ばれる少なくとも1つの原子を含むヘテロ環基とは、イミノ銀( $>\text{NAg}$ )を形成しうる $-\text{NH}-$ 基をヘテロ環の部分構造として有する含窒素ヘテロ環基、または配位結合で銀イオンに配位し得る、“ $-\text{S}-$ ”基または“ $-\text{Se}-$ ”基または“ $-\text{Te}-$ ”基または“ $=\text{N}-$ ”基をヘテロ環の部分構造として有するヘテロ環基で、前者の例

としてはベンゾトリアゾール基、トリアゾール基、インダゾール基、ピラゾール基、テトラゾール基、ベンズイミダゾール基、イミダゾール基、プリン基などが、後者の例としてはチオフェン基、チアゾール基、オキサゾール基、ベンゾチアゾール基、ベンゾオキサゾール基、チアジアゾール基、オキサジアゾール基、トリアジン基、セレノアゾール基、ベンズセレノアゾール基、テルルアゾール基、ベンズテルルアゾール基などが挙げられる。好ましくは前者である。

### 【0229】

吸着性基としてスルフィド基とは、“-S-”の部分構造を有する基すべてが挙げられるが、好ましくはアルキル(またはアルキレン)-S-アルキル(またはアルキレン)、アリール(またはアリーレン)-S-アルキル(またはアルキレン)、アリール(またはアリーレン)-S-アリール(またはアリーレン)の部分構造を有する基である。さらにこれらのスルフィド基は、環状構造を形成していてもよく、また-S-S-基となっていてよい。環状構造を形成する場合の具体例としてはチオラン環、1,3-ジチオラン環または1,2-ジチオラン環、チアン環、ジチアン環、テトラヒドロ-1,4-チアジン環(チオモルホリン環)などを含む基が挙げられる。スルフィド基として特に好ましくはアルキル(またはアルキレン)-S-アルキル(またはアルキレン)の部分構造を有する基である。

### 【0230】

吸着性基としてカチオン性基とは、4級化された窒素原子を含む基を意味し、具体的にはアンモニオ基または4級化された窒素原子を含む含窒素ヘテロ環基を含む基である。但し、該カチオン性基が色素構造を形成する原子団(例えばシアニン発色団)の一部となることはない。ここにアンモニオ基とは、トリアルキルアンモニオ基、ジアルキルアリールアンモニオ基、アルキルジアリールアンモニオ基などで、例えばベンジルジメチルアンモニオ基、トリヘキシルアンモニオ基、フェニルジエチルアンモニオ基などが挙げられる。4級化された窒素原子を含む含窒素ヘテロ環基とは、例えばピリジニオ基、キノリニオ基、イソキノリニオ基、イミダゾリオ基などが挙げられる。好ましくはピリジニオ基およびイミダゾリオ基であり、特に好ましくはピリジニオ基である。これら4級化された窒素原子を含む含窒素ヘテロ環基は任意の置換基を有していてもよいが、ピリジニオ基

およびイミダゾリオ基の場合、置換基として好ましくはアルキル基、アリール基、アシルアミノ基、クロル原子、アルコキシカルボニル基、カルバモイル基などが挙げられ、ピリジニオ基の場合、置換基として特に好ましくはフェニル基である。

#### 【0231】

吸着性基としてエチニル基とは、 $-C \equiv CH$ 基を意味し、水素原子は置換されていてもよい。

上記の吸着性基は任意の置換基を有していてもよい。

#### 【0232】

なお吸着性基の具体例としては、さらに特開平11-95355号の明細書4～7頁に記載されているものが挙げられる。

#### 【0233】

本発明において吸着性基として好ましいものは、メルカプト置換含窒素ヘテロ環基（例えば2-メルカプトチアジアゾール基、3-メルカプト-1, 2, 4-トリアゾール基、5-メルカプトテトラゾール基、2-メルカプト-1, 3, 4-オキサジアゾール基、2-メルカプトベンズオキサゾール基、2-メルカプトベンズチアジアゾール基、1, 5-ジメチル-1, 2, 4-トリアゾリウム-3-チオレート基など）、またはイミノ銀 ( $>NAg$ ) を形成しうる $-NH-$ 基をヘテロ環の部分構造として有する含窒素ヘテロ環基（例えば、ベンゾトリアゾール基、ベンズイミダゾール基、インダゾール基など）である。特に好ましくは、5-メルカプトテトラゾール基、3-メルカプト-1, 2, 4-トリアゾール基、およびベンゾトリアゾール基であり、最も好ましいのは、3-メルカプト-1, 2, 4-トリアゾール基、および5-メルカプトテトラゾール基である。

#### 【0234】

本発明の化合物のうち、分子内に2つ以上のメルカプト基を部分構造として有する化合物もまた特に好ましい化合物である。ここにメルカプト基 ( $-SH$ ) は、互変異性化できる場合にはチオン基となってもよい。この様な化合物の例としては、以上述べてきたメルカプト基もしくはチオン基を部分構造として有する吸着性基（例えば環形成チオアミド基、アルキルメルカプト基、アリールメル

カプト基、ヘテロ環メルカプト基など) を分子内に 2 つ以上有する化合物であってもよいし、また吸着性基の中で、2 つ以上のメルカプト基またはチオン基を部分構造として有する吸着性基 (例えばジメルカプト置換含窒素テロ環基) を、1 つ以上有していてもよい。

#### 【0235】

2 つ以上のメルカプト基を部分構造として有する吸着性基 (ジメルカプト置換含窒素テロ環基など) の例としては、2, 4-ジメルカプトピリミジン基、2, 4-ジメルカプトトリアジン基、3, 5-ジメルカプト-1, 2, 4-トリアゾール基、2, 5-ジメルカプト-1, 3-チアゾール基、2, 5-ジメルカプト-1, 3-オキサゾール基、2, 7-ジメルカプト-5-メチル-s-トリアゾロ (1, 5-A)-ピリミジン、2, 6, 8-トリメルカプトプリン、6, 8-ジメルカプトプリン、3, 5, 7-トリメルカプト-s-トリアゾロトリアジン、4, 6-ジメルカプトピラゾロピリミジン、2, 5-ジメルカプトイミダゾールなどが挙げられ、2, 4-ジメルカプトピリミジン基、2, 4-ジメルカプトトリアジン基、3, 5-ジメルカプト-1, 2, 4-トリアゾール基が特に好ましい。

#### 【0236】

吸着性基は一般式 (A) ~ (F) および一般式 (1) ~ (3) のどこに置換されていてもよいが、一般式 (A) ~ (D) においては RED<sub>11</sub>、RED<sub>12</sub>、RED<sub>2</sub>、RED<sub>3</sub>に、一般式 (E)、(F) においては RED<sub>41</sub>、R<sub>41</sub>、RED<sub>42</sub>、R<sub>46</sub>~R<sub>48</sub>に、一般式 (1) ~ (3) においては R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>、R<sub>11</sub>、R<sub>12</sub>、R<sub>31</sub>、L<sub>1</sub>、L<sub>21</sub>、L<sub>31</sub>を除く任意の位置に置換されていることが好ましく、さらに一般式 (A) ~ (F) 全てで RED<sub>11</sub>~RED<sub>42</sub>に置換されていることがより好ましい。

#### 【0237】

分光増感色素の部分構造とは分光増感色素の発色団を含む基であり、分光増感色素化合物から任意の水素原子または置換基を除いた残基である。分光増感色素の部分構造は一般式 (A) ~ (F) および一般式 (1) ~ (3) のどこに置換されていてもよいが、一般式 (A) ~ (D) においては RED<sub>11</sub>、RED<sub>12</sub>、RE

D<sub>2</sub>、RED<sub>3</sub>に、一般式 (E)、(F) においてはRED<sub>41</sub>、R<sub>41</sub>、RED<sub>42</sub>、R<sub>46</sub>～R<sub>48</sub>に、一般式 (1)～(3) においてはR<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>、R<sub>11</sub>、R<sub>12</sub>、R<sub>31</sub>、L<sub>1</sub>、L<sub>21</sub>、L<sub>31</sub>を除く任意の位置に置換されていることが好ましく、さらに一般式 (A)～(F) 全てでRED<sub>11</sub>～RED<sub>42</sub>に置換されていることがより好ましい。好ましい分光増感色素は、典型的にカラー増感技法で用いられる分光増感色素であり、例えばシアニン色素類、複合シアニン色素類、メロシアニン色素類、複合メロシアニン色素類、同極のシアニン色素類、スチリル色素類、ヘミシアニン色素類を含む。代表的な分光増感色素は、リサーチディスクロージャー、アイテム 3 6 5 4 4、1 9 9 4 年 9 月に開示されている。前記リサーチディスクロージャー、もしくはF.M.HamerのThe Cyanine dyes and Related Compounds (Interscience Publishers, New York, 1964)に記載される手順によって当業者は、これらの色素を合成することができる。さらに特開平 1 1 - 9 5 3 5 5 号 (米国特許 6, 0 5 4, 2 6 0 号) の明細書 7～1 4 頁に記載された色素類が全てそのまま当てはまる。

#### 【0 2 3 8】

本発明のタイプ 1～4 の化合物は、その総炭素数が 1 0～6 0 の範囲のものが好ましい。より好ましくは 1 5～5 0、さらに好ましくは 1 8～4 0 であり、特に好ましくは 1 8～3 0 である。

#### 【0 2 3 9】

本発明のタイプ 1～4 の化合物は、これを用いたハロゲン化銀写真感光材料が露光されることを引き金に 1 電子酸化され、引き続く反応の後、さらに 1 電子、あるいはタイプによっては 2 電子以上の電子が放出され、酸化されるが、その 1 電子目の酸化電位は、約 1. 4 V 以下が好ましく、さらには 1. 0 V 以下が好ましい。この酸化電位は好ましくは 0 V より高く、より好ましくは 0. 3 V より高い。従って酸化電位は好ましくは約 0～約 1. 4 V、より好ましくは約 0. 3～約 1. 0 V の範囲である。

#### 【0 2 4 0】

ここに酸化電位はサイクリックボルタンメトリーの技法で測定でき、具体的には試料をアセトニトリル：水 (0. 1 M の過塩素酸リチウムを含む) = 8 0 % :

20% (容量%) の溶液に溶解し、10 分間窒素ガスを通気した後、ガラス状のカーボンディスクを動作電極に用い、プラチナ線を対電極に用い、そしてカロメル電極 (SCE) を参照電極に用いて、25℃で、0.1 V/秒の電位走査速度で測定したものである。サイクリックボルタンメトリー波のピーク電位の時に酸化電位対 SCE をとる。

#### 【0241】

本発明のタイプ 1～4 の化合物が 1 電子酸化され、引き続く反応の後、さらに 1 電子を放出する化合物である場合には、この後段の酸化電位は好ましくは -0.5 V～-2 V であり、より好ましくは -0.7 V～-2 V であり、さらに好ましくは -0.9 V～-1.6 V である。

#### 【0242】

本発明のタイプ 1～4 の化合物が 1 電子酸化され、引き続く反応の後、さらに 2 電子以上の電子を放出し、酸化される化合物である場合には、この後段の酸化電位については特に制限はない。2 電子目の酸化電位と 3 電子目以降の酸化電位が明確に区別できない点で、これらを実際に正確に測定し区別することは困難な場合が多いためである。

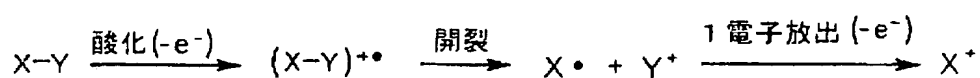
#### 【0243】

次にタイプ 5 の化合物について説明する。

タイプ 5 の化合物は X-Y で表され、ここに X は還元性基を、Y は脱離基を表し、X で表される還元性基が 1 電子酸化されて生成する 1 電子酸化体が、引き続く X-Y 結合の開裂反応を伴って Y を脱離して X ラジカルを生成し、そこからさらにもう 1 電子を放出し得る化合物である。この様なタイプ 5 の化合物が酸化された時の反応は、以下の式で表すことができる。

#### 【0244】

#### 【化 26】



#### 【0245】

タイプ5の化合物は好ましくはその酸化電位が0～1.4Vであり、より好ましくは0.3V～1.0Vである。また上記反応式において生成するラジカルX<sup>・</sup>の酸化電位は-0.7V～-2.0Vであることが好ましく、-0.9V～-1.6Vがより好ましい。

## 【0246】

タイプ5の化合物は、好ましくは一般式(G)で表される。

## 【0247】

一般式 (G)

## 【化27】



## 【0248】

一般式(G)においてRED<sub>0</sub>は還元性基を表し、L<sub>0</sub>は脱離基を表し、R<sub>0</sub>およびR<sub>00</sub>は水素原子または置換基を表す。RED<sub>0</sub>とR<sub>0</sub>、およびR<sub>0</sub>とR<sub>00</sub>とは互いに結合して環構造を形成していてもよい。RED<sub>0</sub>は一般式(C)のRED<sub>2</sub>と同義の基を表し、その好ましい範囲も同じである。R<sub>0</sub>およびR<sub>00</sub>は一般式(C)のR<sub>21</sub>およびR<sub>22</sub>と同義の基であり、その好ましい範囲も同じである。但しR<sub>0</sub>およびR<sub>00</sub>が、水素原子を除いて、L<sub>0</sub>と同義の基を表すことはない。RED<sub>0</sub>とR<sub>0</sub>とは互いに結合して環構造を形成していてもよく、ここに環構造の例としては、一般式(C)のRED<sub>2</sub>とR<sub>21</sub>が連結して環構造を形成する場合と同じ例が挙げられ、その好ましい範囲も同じである。R<sub>0</sub>とR<sub>00</sub>とが互いに結合して形成される環構造の例としては、シクロペンタン環やテトラヒドロフラン環などが挙げられる。一般式(G)においてL<sub>0</sub>は、一般式(C)のL<sub>2</sub>と同義の基であり、その好ましい範囲も同じである。

## 【0249】

一般式(G)で表される化合物は分子内にハロゲン化銀への吸着性基、もしくは分光増感色素の部分構造を有していることが好ましいが、L<sub>0</sub>がシリル基以外の基を表す時、分子内に吸着性基を同時に2つ以上有することはない。但しここで

吸着性基としてのスルフィド基は、 $L_0$ に依らず、これを2つ以上有していてもよい。

#### 【0 2 5 0】

一般式(G)で表される化合物が有するハロゲン化銀への吸着性基としては、本発明のタイプ1～4の化合物が有していてもよい吸着性基と同じものがその例として挙げられるが、さらに加えて、特開平11-95355号の明細書4～7頁に「ハロゲン化銀吸着基」として記載されているもの全てが挙げられ、好ましい範囲も同じである。

一般式(G)で表される化合物が有していてもよい分光増感色素の部分構造とは、本発明のタイプ1～4の化合物が有していてもよい分光増感色素の部分構造と同じであるが、同時に特開平11-95355号の明細書7～14頁に「光吸収性基」として記載されているもの全てが挙げられ、好ましい範囲も同じである。

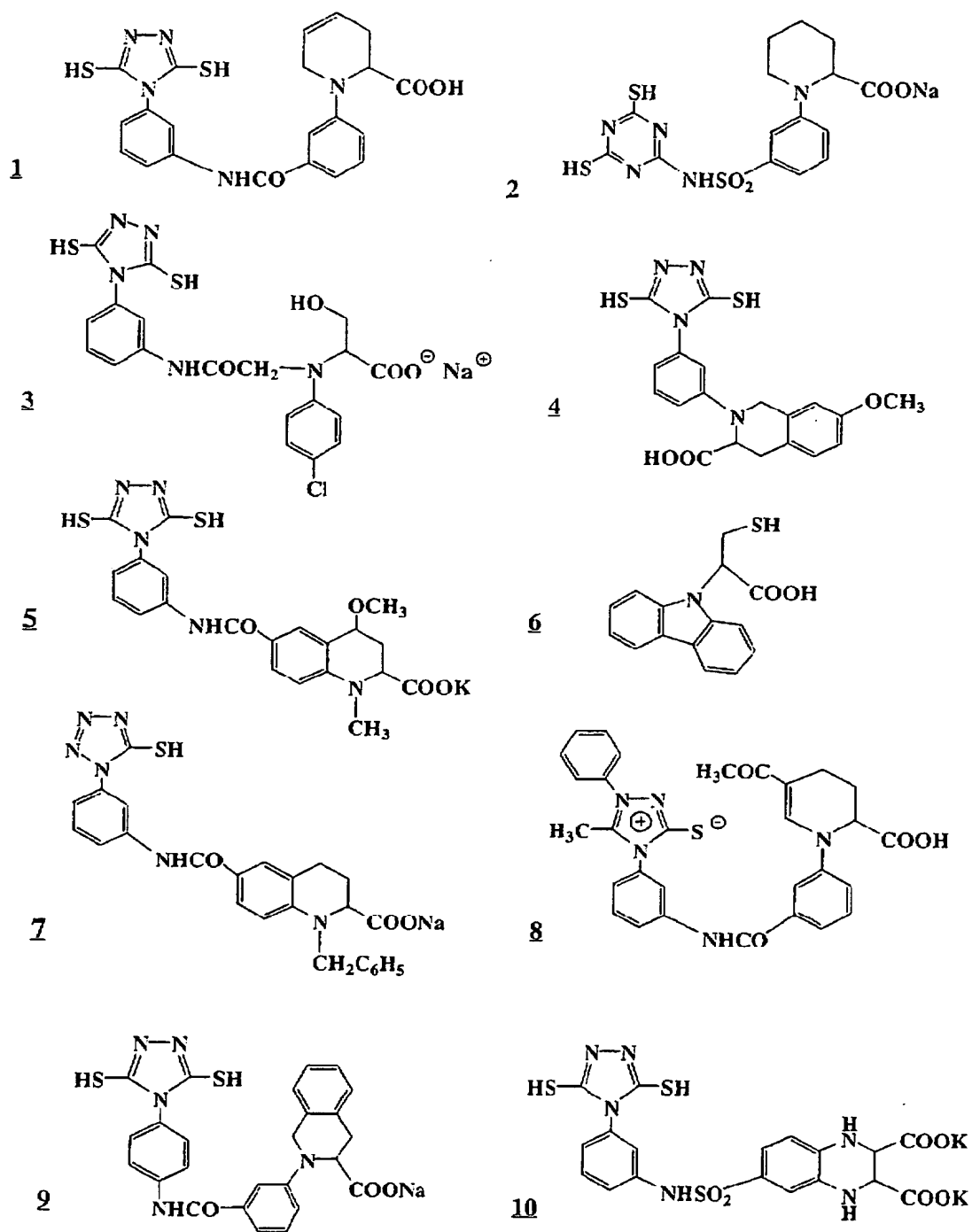
#### 【0 2 5 1】

以下に本発明のタイプ1～5の化合物の具体例を列挙するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

#### 【0 2 5 2】

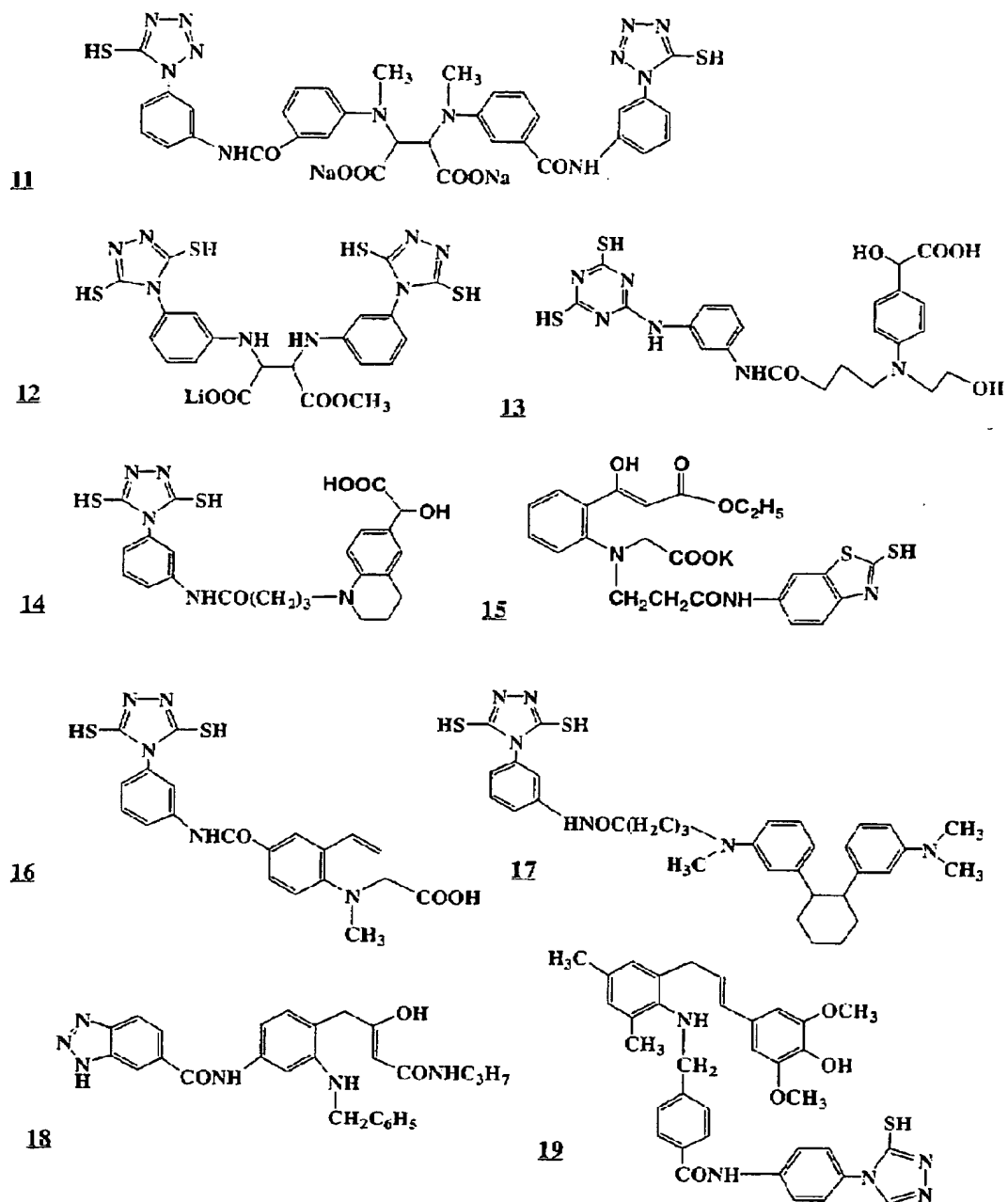


## 【化 28】



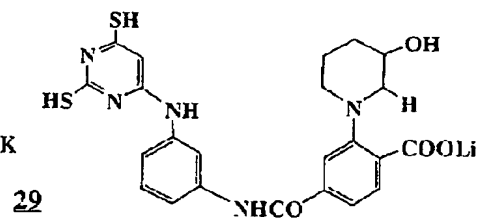
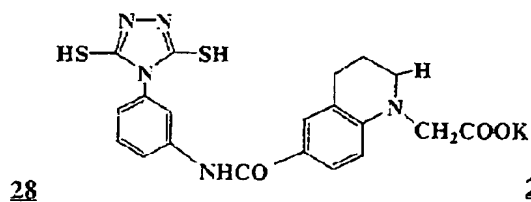
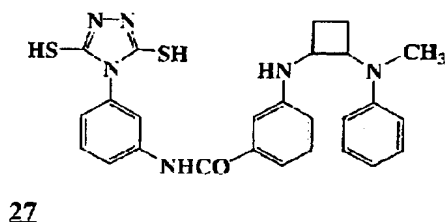
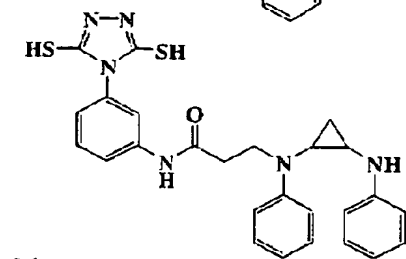
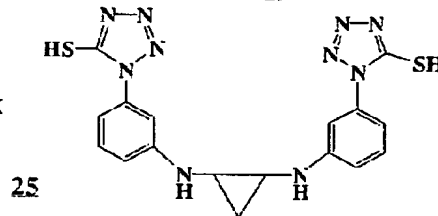
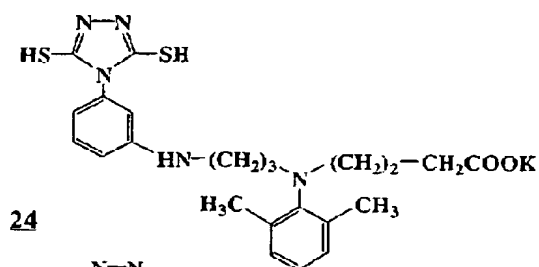
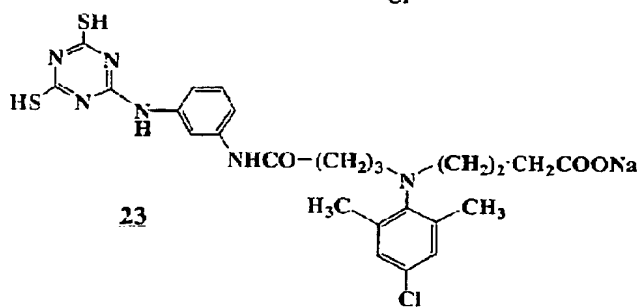
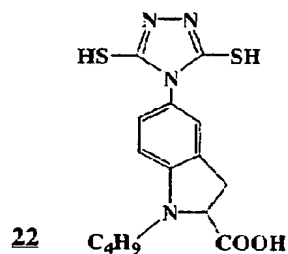
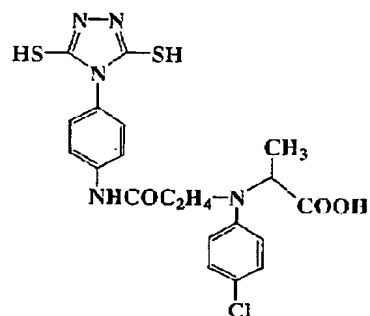
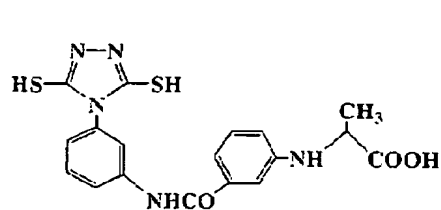
## 【0253】

【化 29】



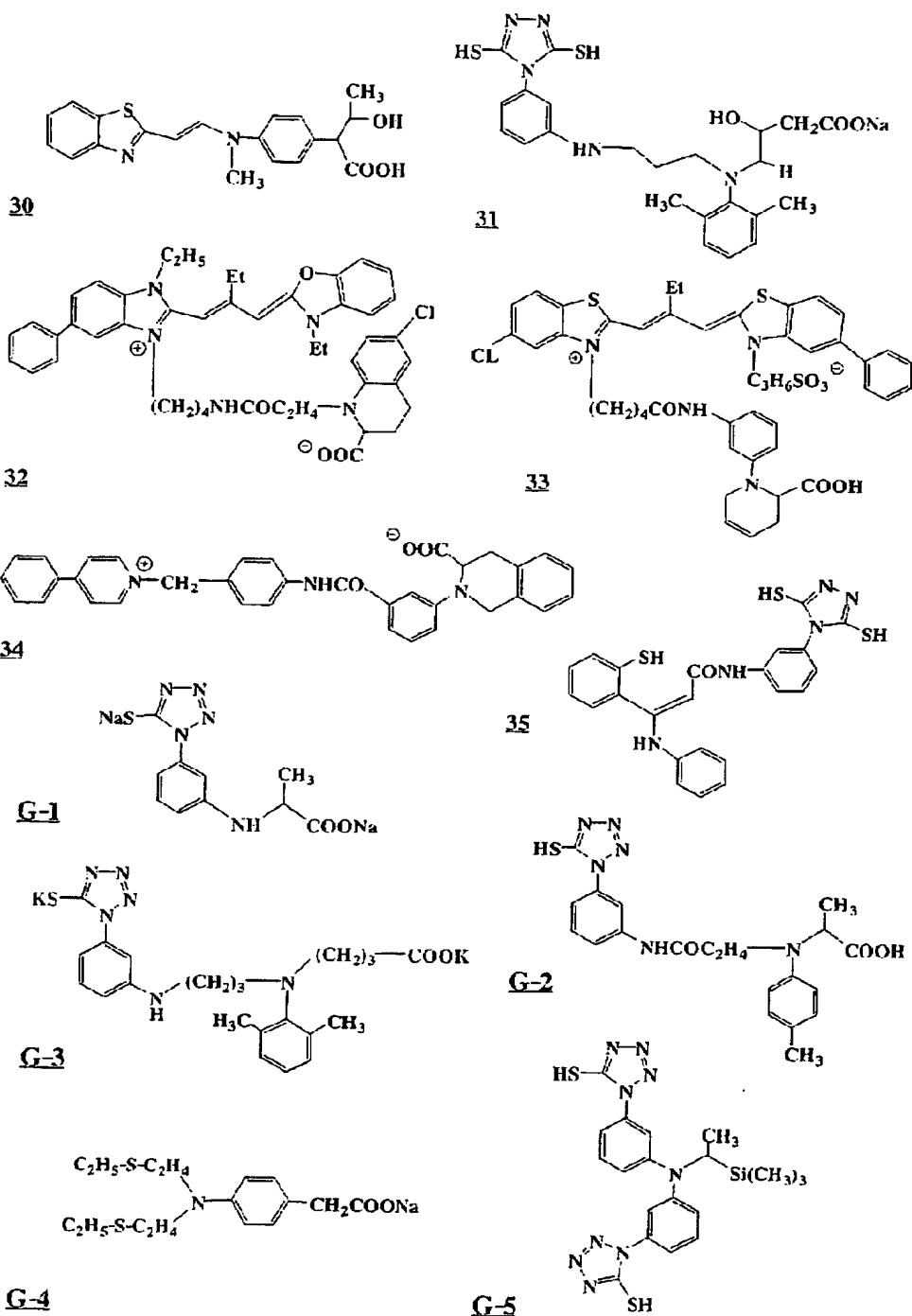
【0254】

【化 30】



【0255】

## 【化 31】



## 【0256】

本発明のタイプ1～4の化合物は、それぞれ特願2002-192373号、特願2002-188537号、特願2002-188536号、特願2001-272137号、特願2002-192374号において、詳細に説明した化

化合物と同じものである。これら特許出願明細書に記載した具体的化合物例もまた、本発明のタイプ 1～4 の化合物の具体例として挙げる事ができる。また本発明のタイプ 1～4 の化合物の合成例も、これら特許に記載したものと同一である。

#### 【0 2 5 7】

本発明のタイプ 5 の化合物の具体例としては、さらに特開平 9 - 2 1 1 7 6 9 号(2 8 ~ 3 2 頁の表 E および表 F に記載の化合物 P M T - 1 ~ S - 3 7)、特開平 9 - 2 1 1 7 7 4 号、特開平 1 1 - 9 5 3 5 5 号(化合物 I N V 1 ~ 3 6)、特表 2 0 0 1 - 5 0 0 9 9 6 号(化合物 1 ~ 7 4、8 0 ~ 8 7、9 2 ~ 1 2 2)、米国特許 5, 7 4 7, 2 3 5 号、米国特許 5, 7 4 7, 2 3 6 号、欧州特許 7 8 6 6 9 2 A 1 号(化合物 I N V 1 ~ 3 5)、欧州特許 8 9 3 7 3 2 A 1 号、米国特許 6, 0 5 4, 2 6 0 号、米国特許 5, 9 9 4, 0 5 1 号などの特許に記載の「1 光子 2 電子増感剤」または「脱プロトン化電子供与増感剤」と称される化合物の例が、そのまま挙げられる。

#### 【0 2 5 8】

本発明のタイプ 1 ~ 5 の化合物は感光性ハロゲン化銀乳剤調製時、熱現像感光材料製造工程中のいかなる場合にも使用しても良い。例えば感光性ハロゲン化銀粒子形成時、脱塩工程、化学増感時、塗布前などである。またこれらの工程中の複数回に分けて添加することも出来る。添加位置として好ましくは、感光性ハロゲン化銀粒子形成終了時から脱塩工程の前、化学増感時(化学増感開始直前から終了直後)、塗布前であり、より好ましくは化学増感時から非感光性有機銀塩と混合される前までである。

#### 【0 2 5 9】

本発明のタイプ 1 ~ 5 の化合物は水、メタノール、エタノールなどの水可溶性溶媒またはこれらの混合溶媒に溶解して添加することが好ましい。水に溶解する場合、p H を高くまたは低くした方が溶解度が上がる化合物については、p H を高くまたは低くして溶解し、これを添加しても良い。

#### 【0 2 6 0】

本発明のタイプ 1 ~ 5 の化合物は感光性ハロゲン化銀と非感光性有機銀塩を含

有する乳剤層中に使用するのが好ましいが、感光性ハロゲン化銀と非感光性有機銀塩を含有する乳剤層と共に保護層や中間層に添加しておき、塗布時に拡散させてもよい。本発明の化合物の添加時期は増感色素の前後を問わず、それぞれ好ましくはハロゲン化銀 1 モル当り、 $1 \times 10^{-9} \sim 5 \times 10^{-1}$ モル、更に好ましくは $1 \times 10^{-8} \sim 5 \times 10^{-2}$ モルの割合でハロゲン化銀乳剤層に含有する。

### 【0 2 6 1】

#### 1 0) ハロゲン化銀の複数併用

本発明に用いられる感光材料中の感光性ハロゲン化銀乳剤は、一種だけでもよいし、二種以上（例えば、平均粒子サイズの異なるもの、ハロゲン組成の異なるもの、晶癖の異なるもの、化学増感の条件の異なるもの）併用してもよい。感度の異なる感光性ハロゲン化銀を複数種用いることで階調を調節することができる。これらに関する技術としては特開昭57-119341号、同53-106125号、同47-3929号、同48-55730号、同46-5187号、同50-73627号、同57-150841号などが挙げられる。感度差としてはそれぞれの乳剤で $0.2 \log E$ 以上の差を持たせることが好ましい。

### 【0 2 6 2】

#### 1 1) 塗布量

感光性ハロゲン化銀の添加量は、感材  $1 \text{ m}^2$  当たりの塗布銀量で示して、 $0.03 \sim 0.6 \text{ g/m}^2$ であることが好ましく、 $0.05 \sim 0.4 \text{ g/m}^2$ であることがさらに好ましく、 $0.07 \sim 0.3 \text{ g/m}^2$ であることが最も好ましく、有機銀塩1モルに対しては、感光性ハロゲン化銀は0.01モル以上0.5モル以下が好ましく、より好ましくは0.02モル以上0.3モル以下、さらに好ましくは0.03モル以上0.2モル以下である。

### 【0 2 6 3】

#### 1 2) 感光性ハロゲン化銀と有機銀塩の混合

別々に調製した感光性ハロゲン化銀と有機銀塩の混合方法及び混合条件については、それぞれ調製終了したハロゲン化銀粒子と有機銀塩を高速攪拌機やボールミル、サンドミル、コロイドミル、振動ミル、ホモジナイザー等で混合する方法や、あるいは有機銀塩の調製中のいずれかのタイミングで調製終了した感光性ハロゲン化銀を混合して有機銀塩を調製する方法等があるが、本発明の効果が十分

に現れる限りにおいては特に制限はない。また、混合する際に 2 種以上の有機銀塩水分散液と 2 種以上の感光性銀塩水分散液を混合することは、写真特性の調節のために好ましい方法である。

#### 【 0 2 6 4 】

##### 1 3) ハロゲン化銀の塗布液への混合

本発明のハロゲン化銀の画像形成層塗布液中への好ましい添加時期は、塗布する180分前から直前、好ましくは60分前から10秒前であるが、混合方法及び混合条件については本発明の効果が十分に現れる限りにおいては特に制限はない。具体的な混合方法としては添加流量とコーターへの送液量から計算した平均滞留時間を所望の時間となるようにしたタンクでの混合する方法やN. Harnby、M. F. Edwards、A. W. Nienow著、高橋幸司訳“液体混合技術”（日刊工業新聞社刊、1989年）の第8章等に記載されているスタチックミキサーなどを使用する方法がある。

#### 【 0 2 6 5 】

##### （かぶり防止剤の説明）

本発明に用いることのできるカブリ防止剤、安定剤および安定剤前駆体は特開平10-62899号の段落番号 0 0 7 0、欧州特許公開第0803764A1号の第20頁第57行～第21頁第 7 行に記載の特許のもの、特開平9-281637号、同9-329864号記載の化合物、米国特許6,083,681号、同6,083,681号、欧州特許1048975号に記載の化合物が挙げられる。また、本発明に好ましく用いられるカブリ防止剤は有機ハロゲン化合物であり、これらについては、特開平11-65021号の段落番号0111～0112に記載の特許に開示されているものが挙げられる。特に特開2000-284399号の式(P)で表される有機ハロゲン化合物、特開平10-339934号の一般式(II)で表される有機ポリハロゲン化合物、特開2001-31644号および特開2001-33911号に記載の有機ポリハロゲン化合物が好ましい。

#### 【 0 2 6 6 】

##### （ポリハロゲン化合物の説明）

以下、本発明で好ましい有機ポリハロゲン化合物について具体的に説明する。

本発明の好ましいポリハロゲン化合物は下記一般式（H）で表される化合物である。

## 一般式 (H)



一般式 (H) において、Q はアルキル基、アリール基またはヘテロ環基を表し、Y は 2 価の連結基を表し、n は 0 または 1 を表し、Z<sub>1</sub> および Z<sub>2</sub> はハロゲン原子を表し、X は水素原子または電子求引性基を表す。

一般式 (H) において Q は好ましくはアリール基またはヘテロ環基である。

一般式 (H) において、Q がヘテロ環基である場合、窒素原子を 1 ないし 2 含有する含窒素ヘテロ環基が好ましく、2-ピリジル基、2-キノリル基が特に好ましい。

一般式 (H) において、Q がアリール基である場合、Q は好ましくはハメットの置換基定数  $\sigma_p$  が正の値をとる電子求引性基で置換されたフェニル基を表す。ハメットの置換基定数に関しては、Journal of Medicinal Chemistry, 1973, Vol. 16, No. 11, 1207-1216 等を参考にすることができる。このような電子求引性基としては、例えばハロゲン原子（フッ素原子 ( $\sigma_p$  値: 0.06)、塩素原子 ( $\sigma_p$  値: 0.23)、臭素原子 ( $\sigma_p$  値: 0.23)、ヨウ素原子 ( $\sigma_p$  値: 0.18))、トリハロメチル基（トリブロモメチル ( $\sigma_p$  値: 0.29)、トリクロロメチル ( $\sigma_p$  値: 0.33)、トリフルオロメチル ( $\sigma_p$  値: 0.54))、シアノ基 ( $\sigma_p$  値: 0.66)、ニトロ基 ( $\sigma_p$  値: 0.78)、脂肪族・アリールもしくは複素環スルホニル基（例えば、メタンスルホニル ( $\sigma_p$  値: 0.72))、脂肪族・アリールもしくは複素環アシル基（例えば、アセチル ( $\sigma_p$  値: 0.50)、ベンゾイル ( $\sigma_p$  値: 0.43))、アルキニル基（例えば、 $C\equiv CH$  ( $\sigma_p$  値: 0.23))、脂肪族・アリールもしくは複素環オキシカルボニル基（例えば、メトキシカルボニル ( $\sigma_p$  値: 0.45)、フェノキシカルボニル ( $\sigma_p$  値: 0.44))、カルバモイル基 ( $\sigma_p$  値: 0.36)、スルファモイル基 ( $\sigma_p$  値: 0.57)、スルホキシド基、ヘテロ環基、ホスホリル基等があげられる。 $\sigma_p$  値としては好ましくは 0.2 ~ 2.0 の範囲で、より好ましくは 0.4 から 1.0 の範囲である。電子求引性基として特に好ましいのは、カルバモイル基、アルコキシカルボニル基、アルキルスルホニル基、アルキルホスホリル基で、なかでもカルバモイル基が最も好ましい。



Xは、好ましくは電子求引性基であり、より好ましくはハロゲン原子、脂肪族・アリールもしくは複素環スルホニル基、脂肪族・アリールもしくは複素環アシル基、脂肪族・アリールもしくは複素環オキシカルボニル基、カルバモイル基、スルファモイル基であり、特に好ましくはハロゲン原子である。ハロゲン原子の中でも、好ましくは塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子であり、更に好ましくは塩素原子、臭素原子であり、特に好ましくは臭素原子である。

Yは好ましくは $-C(=O)-$ 、 $-SO-$ または $-SO_2-$ を表し、より好ましくは $-C(=O)-$ 、 $-SO_2-$ であり、特に好ましくは $-SO_2-$ である。  
nは、0または1を表し、好ましくは1である。

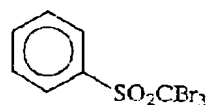
**【0 2 6 7】**

以下に本発明の一般式(H)の化合物の具体例を示す。

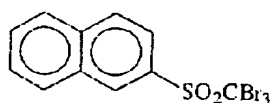
**【0 2 6 8】**

## 【化 3 2】

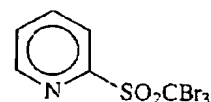
(H-1)



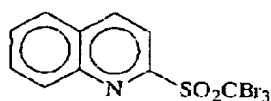
(H-2)



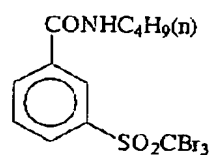
(H-3)



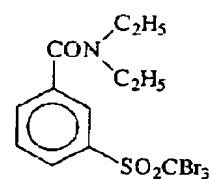
(H-4)



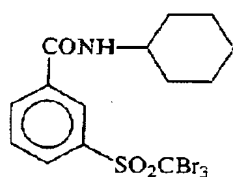
(H-5)



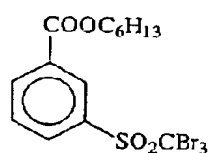
(H-6)



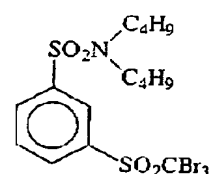
(H-7)



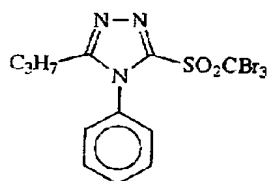
(H-8)



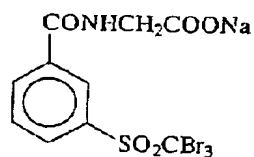
(H-9)



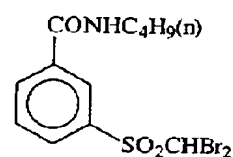
(H-10)



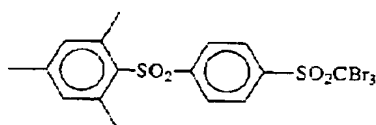
(H-11)



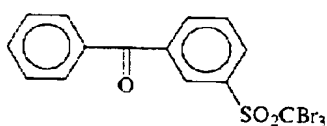
(H-12)



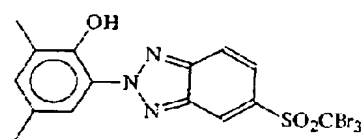
(H-13)



(H-14)



(H-15)



## 【0 2 6 9】

上記以外の本発明の好ましいポリハロゲン化合物としては特開2001-31644号、同2001-56526号、同2001-209145号に記載の化合物が挙げられる。

本発明の一般式 (H) で表される化合物は画像形成層の非感光性銀塩 1 モルあ

たり、 $10^{-4}$ ～1モルの範囲で使用する事が好ましく、より好ましくは $10^{-3}$ ～0.5モルの範囲で、さらに好ましくは $1 \times 10^{-2}$ ～0.2モルの範囲で使用する事が好ましい。

本発明において、カブリ防止剤を感光材料に含有せしめる方法としては、前記還元剤の含有方法に記載の方法が挙げられ、有機ポリハロゲン化合物についても固体微粒子分散物で添加することが好ましい。

#### 【0270】

(その他のかぶり防止剤)

その他のカブリ防止剤としては特開平11-65021号段落番号0113の水銀(II)塩、同号段落番号0114の安息香酸類、特開2000-206642号のサリチル酸誘導体、特開2000-221634号の式(S)で表されるホルマリンスカベンジャー化合物、特開平11-352624号の請求項9に係るトリアジン化合物、特開平6-11791号の一般式(III)で表される化合物、4-ヒドロキシ-6-メチル-1,3,3a,7-テトラザインデン等が挙げられる。

#### 【0271】

本発明における熱現像感光材料はカブリ防止を目的としてアゾリウム塩を含有しても良い。アゾリウム塩としては、特開昭59-193447号記載の一般式(XI)で表される化合物、特公昭55-12581号記載の化合物、特開昭60-153039号記載の一般式(II)で表される化合物が挙げられる。アゾリウム塩は感光材料のいかなる部位に添加しても良いが、添加層としては感光性層を有する面の層に添加することが好ましく、有機銀塩含有層に添加することがさらに好ましい。アゾリウム塩の添加時期としては塗布液調製のいかなる工程で行っても良く、有機銀塩含有層に添加する場合は有機銀塩調製時から塗布液調製のいかなる工程でも良いが有機銀塩調製後から塗布直前が好ましい。アゾリウム塩の添加法としては粉末、溶液、微粒子分散物などいかなる方法で行っても良い。また、増感色素、還元剤、色調剤など他の添加物と混合した溶液として添加しても良い。本発明においてアゾリウム塩の添加量としてはいかなる量でも良いが、銀1モル当たり $1 \times 10^{-6}$ モル以上2モル以下が好ましく、 $1 \times 10^{-3}$ モル以上0.5モル以下がさらに好ましい。

#### 【0272】

(その他の添加剤)

1) メルカプト、ジスルフィド、およびチオン類

本発明には現像を抑制あるいは促進させ現像を制御するため、分光増感効率を向上させるため、現像前後の保存性を向上させるためなどにメルカプト化合物、ジスルフィド化合物、チオン化合物を含有させることができ、特開平10-62899号の段落番号0067～0069、特開平10-186572号の一般式(I)で表される化合物及びその具体例として段落番号0033～0052、欧州特許公開第0803764A1号の第 2 0 ページ第 3 6 ～ 5 6 行に記載されている。その中でも特開平9-297367号、特開平9-304875号、特開2001-100358号、特願2001-104213号、特願2001-104214等に記載されているメルカプト置換複素芳香族化合物が好ましい。

【 0 2 7 3 】

2) 色調剤

本発明の熱現像感光材料では色調剤の添加が好ましく、色調剤については、特開平10-62899号の段落番号0054～0055、欧州特許公開第0803764A1号の第 2 1 ページ第23～48行、特開2000-356317号や特開2000-187298号に記載されており、特に、フタラジノン類（フタラジノン、フタラジノン誘導体もしくは金属塩；例えば4-(1-ナフチル)フタラジノン、6-クロロフタラジノン、5,7-ジメトキシフタラジノンおよび2,3-ジヒドロ-1,4-フタラジンジオン）；フタラジノン類とフタル酸類（例えば、フタル酸、4-メチルフタル酸、4-ニトロフタル酸、フタル酸二アンモニウム、フタル酸ナトリウム、フタル酸カリウムおよびテトラクロロ無水フタル酸）との組合せ；フタラジン類（フタラジン、フタラジン誘導体もしくは金属塩；例えば4-(1-ナフチル)フタラジン、6-イソプロピルフタラジン、6-t-ブチルフタラジン、6-クロロフタラジン、5,7-ジメトキシフタラジンおよび2,3-ジヒドロフタラジン）；フタラジン類とフタル酸類との組合せが好ましく、特にフタラジン類とフタル酸類の組合せが好ましい。そのなかでも特に好ましい組み合わせは6-イソプロピルフタラジンとフタル酸または4-メチルフタル酸との組み合わせである。

【 0 2 7 4 】

3) 可塑剤、潤滑剤

本発明の熱現像感光材料に用いることのできる可塑剤および潤滑剤については特開平11-65021号段落番号0117に記載されている。滑り剤については特開平11-84573号段落番号0061～0064や特願平11-106881号段落番号0049～0062記載されている。

#### 【 0 2 7 5 】

##### 4) 染料、顔料

本発明の感光性層には色調改良、レーザー露光時の干渉縞発生防止、イラジエーション防止の観点から各種染料や顔料（例えばC.I.Pigment Blue 60、C.I.Pigment Blue 64、C.I.Pigment Blue 15:6）を用いることができる。これらについてはW098/36322号、特開平10-268465号、同11-338098号等に詳細に記載されている。

#### 【 0 2 7 6 】

##### 5) 超硬調化剤

印刷製版用途に適した超硬調画像形成のためには、画像形成層に超硬調化剤を添加することが好ましい。超硬調化剤やその添加方法及び添加量については、特開平11-65021号公報段落番号0118、特開平11-223898号公報段落番号0136～0193、特願平11-87297号明細書の式（H）、式（1）～（3）、式（A）、（B）の化合物、特願平11-91652号明細書記載の一般式（III）～（V）の化合物（具体的化合物：化21～化24）、硬調化促進剤については特開平11-65021号公報段落番号0102、特開平11-223898号公報段落番号0194～0195に記載されている。

#### 【 0 2 7 7 】

蟻酸や蟻酸塩を強いかぶらせ物質として用いるには、感光性ハロゲン化銀を含有する画像形成層を有する側に銀1モル当たり5ミリモル以下、さらには1ミリモル以下で含有することが好ましい。

#### 【 0 2 7 8 】

本発明の熱現像感光材料で超硬調化剤を用いる場合には五酸化二リンが水和してできる酸またはその塩を併用して用いることが好ましい。五酸化二リンが水和してできる酸またはその塩としては、メタリン酸（塩）、ピロリン酸（塩）、オルトリン酸（塩）、三リン酸（塩）、四リン酸（塩）、ヘキサメタリン酸（塩）

などを挙げるができる。特に好ましく用いられる五酸化二リンが水和してできる酸またはその塩としては、オルトリン酸（塩）、ヘキサメタリン酸（塩）を挙げるができる。具体的な塩としてはオルトリン酸ナトリウム、オルトリン酸二水素ナトリウム、ヘキサメタリン酸ナトリウム、ヘキサメタリン酸アンモニウムなどがある。

五酸化二リンが水和してできる酸またはその塩の使用量（感光材料 1 m<sup>2</sup>あたりの塗布量）は感度やカブリなどの性能に合わせて所望の量でよいが、0.1～500mg/m<sup>2</sup>が好ましく、0.5～100mg/m<sup>2</sup>がより好ましい。

本発明の還元剤、水素結合性化合物、現像促進剤およびポリハロゲン化合物は固体分散物として使用することが好ましく、これらの固体分散物の好ましい製造方法は特開2002-55405号に記載されている。

#### 【 0 2 7 9 】

（塗布液の調製および塗布）

本発明の画像形成層塗布液の調製温度は30℃以上65℃以下がよく、さらに好ましい温度は35℃以上60℃未満、より好ましい温度は35℃以上55℃以下である。また、ポリマーラテックス添加直後の画像形成層塗布液の温度が30℃以上65℃以下で維持されることが好ましい。

#### 【 0 2 8 0 】

（層構成および構成成分）

本発明の画像形成層は、支持体上に一またはそれ以上の層で構成される。一層で構成する場合は有機銀塩、感光性ハロゲン化銀、還元剤およびバインダーよりなり、必要により色調剤、被覆助剤および他の補助剤などの所望による追加の材料を含む。二層以上で構成する場合は、第1画像形成層（通常は支持体に隣接した層）中に有機銀塩および感光性ハロゲン化銀を含み、第2画像形成層または両層中にいくつかの他の成分を含まなければならない。多色感光性熱現像写真材料の構成は、各色についてこれらの二層の組合せを含んでよく、また、米国特許第4,708,928号に記載されているように単一層内に全ての成分を含んでいてもよい。多染料多色感光性熱現像写真材料の場合、各乳剤層は、一般に、米国特許第4,460,681号に記載されているように、各感光性層の間に官能性もしくは非官能性のバ

リアー層を使用することにより、互いに区別されて保持される。

本発明の熱現像感光材料は、画像形成層に加えて非感光性層を有することができる。非感光性層は、その配置から (a) 画像形成層の上 (支持体よりも遠い側) に設けられる表面保護層、(b) 複数の画像形成層の間や画像形成層と保護層の間に設けられる中間層、(c) 画像形成層と支持体との間に設けられる下塗り層、(d) 画像形成層の反対側に設けられるバック層に分類できる。

#### 【0 2 8 1】

また、光学フィルターとして作用する層を設けることができるが、(a) または (b) の層として設けられる。アンチハレーション層は、(c) または (d) の層として感光材料に設けられる。

#### 【0 2 8 2】

##### 1) 表面保護層

本発明における熱現像感光材料は画像形成層の付着防止などの目的で表面保護層を設けることができる。表面保護層は単層でもよいし、複数層であってもよい。

表面保護層については、特開平11-65021号段落番号0119～0120、特開2000-171936号に記載されている。

本発明の表面保護層のバインダーとしてはゼラチンが好ましいがポリビニルアルコール (PVA) を用いる若しくは併用することも好ましい。ゼラチンとしてはイナートゼラチン (例えば新田ゼラチン750)、フタル化ゼラチン (例えば新田ゼラチン801) など使用することができる。PVAとしては、特開2000-171936号の段落番号0009～0020に記載のものがあげられ、完全けん化物のPVA-105、部分けん化物のPVA-205、PVA-335、変性ポリビニルアルコールのMP-203 (以上、クラレ (株) 製の商品名) などが好ましく挙げられる。保護層 (1層当たり) のポリビニルアルコール塗布量 (支持体1m<sup>2</sup>当たり) としては0.3～4.0g/m<sup>2</sup>が好ましく、0.3～2.0g/m<sup>2</sup>がより好ましい。

#### 【0 2 8 3】

表面保護層 (1層当たり) の全バインダー (水溶性ポリマー及びラテックスポリマーを含む) 塗布量 (支持体1m<sup>2</sup>当たり) としては0.3～5.0g/m<sup>2</sup>が好ましく、

0.3~2.0g/m<sup>2</sup>がより好ましい。

【 0 2 8 4 】

2) アンチハレーション層

本発明の熱現像感光材料においては、アンチハレーション層を感光性層に対して光源から遠い側に設けることができる。

【 0 2 8 5 】

アンチハレーション層については特開平11-65021号段落番号0123~0124、特開平11-223898号、同9-230531号、同10-36695号、同10-104779号、同11-231457号、同11-352625号、同11-352626号等に記載されている。

アンチハレーション層には、露光波長に吸収を有するアンチハレーション染料を含有する。露光波長が赤外域にある場合には赤外線吸収染料を用いればよく、その場合には可視域に吸収を有しない染料が好ましい。

可視域に吸収を有する染料を用いてハレーション防止を行う場合には、画像形成後には染料の色が実質的に残らないようにすることが好ましく、熱現像の熱により消色する手段を用いることが好ましく、特に非感光性層に熱消色染料と塩基プレカーサーとを添加してアンチハレーション層として機能させることが好ましい。これらの技術については特開平11-231457号等に記載されている。

【 0 2 8 6 】

消色染料の添加量は、染料の用途により決定する。一般には、目的とする波長で測定したときの光学濃度（吸光度）が0.1を越える量で使用する。光学濃度は、0.15~2であることが好ましく0.2~1であることがより好ましい。このような光学濃度を得るための染料の使用量は、一般に0.001~1 g/m<sup>2</sup>程度である。

【 0 2 8 7 】

なお、このように染料を消色すると、熱現像後の光学濃度を0.1以下に低下させることができる。二種類以上の消色染料を、熱消色型記録材料や熱現像感光材料において併用してもよい。同様に、二種類以上の塩基プレカーサーを併用してもよい。

このような消色染料と塩基プレカーサーを用いる熱消色においては、特開平11-352626号に記載のような塩基プレカーサーと混合すると融点を3℃（deg）以上



降下させる物質（例えば、ジフェニルスルホン、4-クロロフェニル（フェニル）スルホン）、2-ナフチルベンゾエート等を併用することが熱消色性等の点で好ましい。

### 【 0 2 8 8 】

#### 3) バック層

本発明に適用することのできるバック層については特開平11-65021号段落番号0128～0130に記載されている。

### 【 0 2 8 9 】

本発明においては、銀色調、画像の経時変化を改良する目的で300～450nmに吸収極大を有する着色剤を添加することができる。このような着色剤は、特開昭62-210458号、同63-104046号、同63-103235号、同63-208846号、同63-306436号、同63-314535号、特開平01-61745号、特開平2001-100363などに記載されている。

このような着色剤は、通常、 $0.1\text{mg/m}^2 \sim 1\text{g/m}^2$ の範囲で添加され、添加する層としては感光性層の反対側に設けられるバック層が好ましい。

また、ベース色調を調整するために580～680nmに吸収ピークを有する染料を使用することが好ましい。この目的の染料としては短波長側の吸収強度が小さい特開平4-359967、同4-359968記載のアゾメチン系の油溶性染料、特願2002-96797号記載のフタロシアニン系の水溶性染料が好ましい。この目的の染料はいずれの層に添加してもよいが、乳剤面側の非感光層またはバック面側に添加することがより好ましい。

### 【 0 2 9 0 】

本発明における熱現像感光材料は、支持体の一方の側に少なくとも1層のハロゲン化銀乳剤を含む感光性層を有し、他方の側にバック層を有する、いわゆる片面感光材料であることが好ましい。

### 【 0 2 9 1 】

#### 4) マット剤

本発明において、搬送性改良のためにマット剤を添加することが好ましく、マット剤については、特開平11-65021号段落番号0126～0127に記載されている。マット剤は感光材料  $1\text{m}^2$  当たりの塗布量で示した場合、好ましくは  $1 \sim 400\text{mg/m}^2$ 、

より好ましくは $5\sim 300\text{mg}/\text{m}^2$ である。

本発明においてマット剤の形状は定型、不定形のいずれでもよいが好ましくは定型で、球形が好ましく用いられる。平均粒径は $0.5\sim 10\mu\text{m}$ であることが好ましく、より好ましくは $1.0\sim 8.0\mu\text{m}$ 、さらに好ましくは $2.0\sim 6.0\mu\text{m}$ の範囲である。また、サイズ分布の変動係数としては50%以下であることが好ましく、より好ましくは40%以下、さらに好ましくは、30%以下である。ここで変動係数とは（粒径の標準偏差）／（粒径の平均値） $\times 100$ で表される値である。また、変動係数が小さいマット剤で平均粒径の比が3より大きいものを2種併用することも好ましい。

また、乳剤面のマット度は星屑故障が生じなければいかようにも良いが、ベック平滑度が30秒以上2000秒以下が好ましく、特に40秒以上1500秒以下が好ましい。ベック平滑度は、日本工業規格（JIS）P8119「紙および板紙のベック試験器による平滑度試験方法」およびTAPPI標準法T479により容易に求めることができる。

#### 【0292】

本発明においてバック層のマット度としてはベック平滑度が1200秒以下10秒以上が好ましく、800秒以下20秒以上が好ましく、さらに好ましくは500秒以下40秒以上である。

#### 【0293】

本発明において、マット剤は感光材料の最外表面層もしくは最外表面層として機能する層、あるいは外表面に近い層に含有されるのが好ましく、またいわゆる保護層として作用する層に含有されることが好ましい。

#### 【0294】

##### 5) ポリマーラテックス

特に寸法変化が問題となる印刷用途に本発明の熱現像感光材料を用いる場合には、表面保護層やバック層にポリマーラテックスを用いることが好ましい。このようなポリマーラテックスについては「合成樹脂エマルジョン（奥田平、稲垣寛編集、高分子刊行会発行（1978）」、「合成ラテックスの応用（杉村孝明、片岡靖男、鈴木聡一、笠原啓司編集、高分子刊行会発行（1993）」、「

合成ラテックスの化学（室井宗一著、高分子刊行会発行（1970））」などにも記載され、具体的にはメチルメタクリレート(33.5質量%)／エチルアクリレート(50質量%)／メタクリル酸(16.5質量%)コポリマーのラテックス、メチルメタクリレート(47.5質量%)／ブタジエン(47.5質量%)／イタコン酸(5質量%)コポリマーのラテックス、エチルアクリレート／メタクリル酸のコポリマーのラテックス、メチルメタクリレート(58.9質量%)／2-エチルヘキシルアクリレート(25.4質量%)／スチレン(8.6質量%)／2-ヒドロキシエチルメタクリレート(5.1質量%)／アクリル酸(2.0質量%)コポリマーのラテックス、メチルメタクリレート(64.0質量%)／スチレン(9.0質量%)／ブチルアクリレート(20.0質量%)／2-ヒドロキシエチルメタクリレート(5.0質量%)／アクリル酸(2.0質量%)コポリマーのラテックスなどが挙げられる。さらに、表面保護層用のバインダーとして、特願平11-6872号明細書のポリマーラテックスの組み合わせ、特開2000-267226号明細書の段落番号0021～0025に記載の技術、特願平11-6872号明細書の段落番号0027～0028に記載の技術、特開2000-19678号明細書の段落番号0023～0041に記載の技術を適用してもよい。表面保護層のポリマーラテックスの比率は全バインダーの10質量%以上90質量%以下が好ましく、特に20質量%以上80質量%以下が好ましい。

#### 【0295】

##### 6) 膜面 pH

本発明の熱現像感光材料は、熱現像処理前の膜面 pH が 7.0 以下であることが好ましく、さらに好ましくは 6.6 以下である。その下限には特に制限はないが、3 程度である。最も好ましい pH 範囲は 4～6.2 の範囲である。膜面 pH の調節はフタル酸誘導体などの有機酸や硫酸などの不揮発性の酸、アンモニアなどの揮発性の塩基を用いることが、膜面 pH を低減させるという観点から好ましい。特にアンモニアは揮発しやすく、塗布する工程や熱現像される前に除去できることから低膜面 pH を達成する上で好ましい。

また、水酸化ナトリウムや水酸化カリウム、水酸化リチウム等の不揮発性の塩基とアンモニアを併用することも好ましく用いられる。なお、膜面 pH の測定方法は、特開2000-284399号明細書の段落番号 0123 に記載されている。

#### 【0296】

## 7) 硬膜剤

本発明の感光性層、保護層、バック層など各層には硬膜剤を用いても良い。硬膜剤の例としてはT.H.James著“THE THEORY OF THE PHOTOGRAPHIC PROCESS FOURTH EDITION”(Macmillan Publishing Co., Inc.刊、1977年刊)77頁から87頁に記載の各方法があり、クロムみょうばん、2,4-ジクロロ-6-ヒドロキシ-s-トリアジンナトリウム塩、N,N-エチレンビス(ビニルスルホンアセトアミド)、N,N-プロピレンビス(ビニルスルホンアセトアミド)の他、同書78頁など記載の多価金属イオン、米国特許4,281,060号、特開平6-208193号などのポリイソシアネート類、米国特許4,791,042号などのエポキシ化合物類、特開昭62-89048号などのビニルスルホン系化合物類が好ましく用いられる。

### 【0297】

硬膜剤は溶液として添加され、この溶液の保護層塗布液中への添加時期は、塗布する180分前から直前、好ましくは60分前から10秒前であるが、混合方法及び混合条件については本発明の効果が十分に現れる限りにおいては特に制限はない。具体的な混合方法としては添加流量とコーターへの送液量から計算した平均滞留時間を所望の時間となるようにしたタンクでの混合する方法やN.Harnby、M.F. Edwards、A.W.Nienow著、高橋幸司訳“液体混合技術”(日刊工業新聞社刊、1989年)の第8章等に記載されているスタチックミキサーなどを使用する方法がある。

### 【0298】

## 8) 界面活性剤

本発明に適用できる界面活性剤については特開平11-65021号段落番号0132、溶剤については同号段落番号0133、支持体については同号段落番号0134、帯電防止又は導電層については同号段落番号0135、カラー画像を得る方法については同号段落番号0136に、滑り剤については特開平11-84573号段落番号0061~0064や特願平11-106881号段落番号0049~0062記載されている。

本発明においてはフッ素系の界面活性剤を使用することが好ましい。フッ素系界面活性剤の具体例は特開平10-197985号、特開2000-19680号、特開2000-214554号等に記載された化合物があげられる。また、特開平9-281636号記載の高分子フッ素系界面活性剤も好ましく用いられる。本発明の熱現像感光材料においては特

開2002-82411号、特願2001-242357号および特願2001-264110号記載のフッ素系界面活性剤の使用が好ましい。特に特願2001-242357号および特願2001-264110号記載のフッ素系界面活性剤は水系の塗布液で塗布製造を行う場合、帯電調整能力、塗布面状の安定性、スベリ性の点で好ましく、特願2001-264110号記載のフッ素系界面活性剤は帯電調整能力が高く使用量が少なくてすむという点で最も好ましい。

本発明においてフッ素系界面活性剤は乳剤面、バック面のいずれにも使用することができ、両方の面に使用することが好ましい。また、前述の金属酸化物を含む導電層と組み合わせて使用することが特に好ましい。この場合には導電層を有する面のフッ素系界面活性剤の使用量を低減もしくは除去しても十分な性能が得られる。

フッ素系界面活性剤の好ましい使用量は乳剤面、バック面それぞれに $0.1\text{mg}/\text{m}^2$ ～ $100\text{mg}/\text{m}^2$ の範囲で、より好ましくは $0.3\text{mg}/\text{m}^2$ ～ $30\text{mg}/\text{m}^2$ の範囲、さらに好ましくは $1\text{mg}/\text{m}^2$ ～ $10\text{mg}/\text{m}^2$ の範囲である。特に特願2001-264110号記載のフッ素系界面活性剤は効果が大きく、 $0.01$ ～ $10\text{mg}/\text{m}^2$ の範囲が好ましく、 $0.1$ ～ $5\text{mg}/\text{m}^2$ の範囲がより好ましい。

## 【 0 2 9 9 】

### 9) 帯電防止剤

本発明においては金属酸化物あるいは導電性ポリマーを含む導電層を有することが好ましい。帯電防止層は下塗り層、バック層表面保護層などと兼ねてもよく、また別途設けてもよい。帯電防止層の導電性材料は金属酸化物中に酸素欠陥、異種金属原子を導入して導電性を高めた金属酸化物が好ましく用いられる。金属酸化物の例としては $\text{ZnO}$ 、 $\text{TiO}_2$ 、 $\text{SnO}_2$ が好ましく、 $\text{ZnO}$ に対しては $\text{Al}$ 、 $\text{In}$ の添加、 $\text{SnO}_2$ に対しては $\text{Sb}$ 、 $\text{Nb}$ 、 $\text{P}$ 、ハロゲン元素等の添加、 $\text{TiO}_2$ に対しては $\text{Nb}$ 、 $\text{Ta}$ 等の添加が好ましい。特に $\text{Sb}$ を添加した $\text{SnO}_2$ が好ましい。異種原子の添加量は $0.01$ ～ $30\text{mol}\%$ の範囲が好ましく、 $0.1$ から $10\text{mol}\%$ の範囲がより好ましい。金属酸化物の形状は球状、針状、板状いずれでもよいが、導電性付与の効果の点で長軸／単軸比が $2.0$ 以上、好ましくは $3.0$ ～ $50$ の針状粒子がよい。金属酸化物の使用量は好ましくは $1\text{mg}/\text{m}^2$ ～ $10$

00mg/m<sup>2</sup>の範囲で、より好ましくは10mg/m<sup>2</sup>～500mg/m<sup>2</sup>の範囲、さらに好ましくは20mg/m<sup>2</sup>～200mg/m<sup>2</sup>の範囲である。本発明の帯電防止層は乳剤面側、バック面側のいずれに設置してもよいが、支持体とバック層との間に設置することが好ましい。本発明の帯電防止層の具体例は特開平11-65021号段落番号0135、特開昭56-143430号、同56-143431号、同58-62646号、同56-120519号、特開平11-84573号の段落番号0040～0051、米国特許第5,575,957号、特開平11-223898号の段落番号0078～0084に記載されている。

### 【0300】

#### 10) 支持体

透明支持体は二軸延伸時にフィルム中に残存する内部歪みを緩和させ、熱現像処理中に発生する熱収縮歪みをなくすために、130～185℃の温度範囲で熱処理を施したポリエステル、特にポリエチレンテレフタレートが好ましく用いられる。医療用の熱現像感光材料の場合、透明支持体は青色染料（例えば、特開平8-240877号実施例記載の染料-1）で着色されていてもよいし、無着色でもよい。支持体には、特開平11-84574号の水溶性ポリエステル、同10-186565号のスチレンブタジエン共重合体、特開2000-39684号や特願平11-106881号段落番号0063～0080の塩化ビニリデン共重合体などの下塗り技術を適用することが好ましい。支持体に乳剤層もしくはバック層を塗布するときの、支持体の含水率は0.5wt%以下であることが好ましい。

### 【0301】

#### 11) その他の添加剤

熱現像感光材料には、さらに、酸化防止剤、安定化剤、可塑剤、紫外線吸収剤あるいは被覆助剤を添加してもよい。各種の添加剤は、感光性層あるいは非感光性層のいずれかに添加する。それらについてW098/36322号、EP803764A1号、特開平10-186567号、同10-18568号等を参考にすることができる。

### 【0302】

#### 12) 塗布方式

本発明における熱現像感光材料はいかなる方法で塗布されても良い。具体的には、エクストルージョンコーティング、スライドコーティング、カーテンコーテ

イング、浸漬コーティング、ナイフコーティング、フローコーティング、または米国特許第2,681,294号に記載の種類のホッパーを用いる押出コーティングを含む種々のコーティング操作が用いられ、Stephen F. Kistler、Petert M. Schweizer著“LIQUID FILM COATING”(CHAPMAN & HALL社刊、1997年)399頁から536頁記載のエクストルージョンコーティング、またはスライドコーティング好ましく用いられ、特に好ましくはスライドコーティングが用いられる。スライドコーティングに使用されるスライドコーターの形状の例は同書427頁のFigure 11b.1にある。また、所望により同書399頁から536頁記載の方法、米国特許第2,761,791号および英国特許第837,095号に記載の方法により2層またはそれ以上の層を同時に被覆することができる。本発明において特に好ましい塗布方法は特開2001-194748号、同2002-153808号、同2002-153803号、同2002-182333号に記載された方法である。

#### 【0303】

本発明における有機銀塩含有層塗布液は、いわゆるチキソトロピー流体であることが好ましい。この技術については特開平11-52509号を参考にすることができる。本発明における有機銀塩含有層塗布液は剪断速度 $0.1\text{S}^{-1}$ における粘度は $400\text{mPa}\cdot\text{s}$ 以上 $100,000\text{mPa}\cdot\text{s}$ 以下が好ましく、さらに好ましくは $500\text{mPa}\cdot\text{s}$ 以上 $20,000\text{mPa}\cdot\text{s}$ 以下である。また、剪断速度 $1000\text{S}^{-1}$ においては $1\text{mPa}\cdot\text{s}$ 以上 $200\text{mPa}\cdot\text{s}$ 以下が好ましく、さらに好ましくは $5\text{mPa}\cdot\text{s}$ 以上 $80\text{mPa}\cdot\text{s}$ 以下である。

#### 【0304】

本発明の塗布液を調合する場合において2種の液を混合する際は公知のインライン混合機、インプラント混合機が好ましく用いられる。本発明の好ましいインライン混合機は特開2002-85948号に、インプラント混合機は特開2002-90940号に記載されている。

本発明における塗布液は塗布面状を良好に保つため脱泡処理をすることが好ましい。本発明の好ましい脱泡処理方法については特開2002-66431号に記載された方法である。

本発明の塗布液を塗布する際には支持体の耐電による塵、ほこり等の付着を防止するために除電を行うことが好ましい。本発明において好ましい除電方法の例

は特開2002-143747に記載されている。

本発明においては非セット性の画像形成層塗布液を乾燥するため乾燥風、乾燥温度を精密にコントロールすることが重要である。本発明の好ましい乾燥方法は特開2001-194749号、同2002-139814号に詳しく記載されている。

本発明の熱現像感光材料は成膜性を向上させるために塗布、乾燥直後に加熱処理をすることが好ましい。加熱処理の温度は膜面温度で60℃～100℃の範囲が好ましく、加熱時間は1秒～60秒の範囲が好ましい。より好ましい範囲は膜面温度が70～90℃、加熱時間が2～10秒の範囲である。本発明の好ましい加熱処理の方法は特開2002-107872号に記載されている。

また、本発明の熱現像感光材料を安定して連続製造するためには特開2002-156728号、同2002-182333号に記載の製造方法が好ましく用いられる。

#### 【0305】

熱現像感光材料は、モノシート型（受像材料のような他のシートを使用せずに、熱現像感光材料上に画像を形成できる型）であることが好ましい。

#### 【0306】

##### 13) 包装材料

本発明の感光材料は生保存時の写真性能の変動を押えるため、もしくはカール、巻癖などを改良するために、酸素透過率および／または水分透過率の低い包装材料で包装することが好ましい。酸素透過率は25℃で50ml/atm・m<sup>2</sup>・day以下であることが好ましく、より好ましくは10ml/atm・m<sup>2</sup>・day以下、さらに好ましくは1.0ml/atm・m<sup>2</sup>・day以下である。水分透過率は10g/atm・m<sup>2</sup>・day以下であることが好ましく、より好ましくは5g/atm・m<sup>2</sup>・day以下、さらに好ましくは1g/atm・m<sup>2</sup>・day以下である。

該酸素透過率および／または水分透過率の低い包装材料の具体例としては、たとえば特開平8-254793号。特開2000-206653号明細書に記載されている包装材料である。

##### 14) その他の利用できる技術

#### 【0307】

本発明の熱現像感光材料に用いることのできる技術としては、EP803764A1号、



EP883022A1号、W098/36322号、特開昭56-62648号、同58-62644号、特開平9-43766、同9-281637、同9-297367号、同9-304869号、同9-311405号、同9-329865号、同10-10669号、同10-62899号、同10-69023号、同10-186568号、同10-90823号、同10-171063号、同10-186565号、同10-186567号、同10-186569号～同10-186572号、同10-197974号、同10-197982号、同10-197983号、同10-197985号～同10-197987号、同10-207001号、同10-207004号、同10-221807号、同10-282601号、同10-288823号、同10-288824号、同10-307365号、同10-312038号、同10-339934号、同11-7100号、同11-15105号、同11-24200号、同11-24201号、同11-30832号、同11-84574号、同11-65021号、同11-109547号、同11-125880号、同11-129629号、同11-133536号～同11-133539号、同11-133542号、同11-133543号、同11-223898号、同11-352627号、同11-305377号、同11-305378号、同11-305384号、同11-305380号、同11-316435号、同11-327076号、同11-338096号、同11-338098号、同11-338099号、同11-343420号、特開2000-187298号、同2000-10229号、同2000-47345号、同2000-206642号、同2000-98530号、同2000-98531号、同2000-112059号、同2000-112060号、同2000-112104号、同2000-112064号、同2000-171936号も挙げられる。

### 【 0 3 0 8 】

多色カラー熱現像感光材料の場合、各乳剤層は、一般に、米国特許第4,460,681号に記載されているように、各感光性層の間に官能性もしくは非官能性のバリアー層を使用することにより、互いに区別されて保持される。

多色カラー熱現像感光材料の場合の構成は、各色についてこれらの二層の組合せを含んでよく、また、米国特許第4,708,928号に記載されているように単一層内に全ての成分を含んでいてもよい。

### 【 0 3 0 9 】

(画像形成方法)

#### 1) 露光

赤～赤外発光のHe-Neレーザー、赤色半導体レーザー、あるいは青～緑発光のAr<sup>+</sup>, He-Ne, He-Cdレーザー、青色半導体レーザーである。近年、特に、SHG (Second Harmonic Generator) 素子と半導体レーザーを一

体化したモジュールや青色半導体レーザーが開発されてきて、短波長領域のレーザー出力装置がクローズアップされてきた。

本発明では、好ましくは青色半導体レーザーが用いられる。青色半導体レーザーは、高精細の画像記録が可能であること、記録密度の増大、かつ長寿命で安定した出力が得られることから、今後需要が拡大していくことが期待されている。

青色レーザー光のピーク波長は、300 nm～500 nm、特に400 nm～500 nmが好ましい。

レーザー光は、高周波重畳などの方法によって縦マルチに発振していることも好ましく用いられる。

### 【0310】

#### 2) 熱現像

本発明の熱現像感光材料はいかなる方法で現像されても良いが、通常イメージワイズに露光した熱現像感光材料を昇温して現像される。好ましい現像温度としては80～250℃であり、好ましくは100～140℃、さらに好ましくは110～130℃である。現像時間としては1～60秒が好ましく、より好ましくは3～30秒、さらに好ましくは5～25秒、7～15秒が特に好ましい。

### 【0311】

熱現像の方式としてはドラム型ヒーター、プレート型ヒーターのいずれを使用してもよいが、プレート型ヒーター方式がより好ましい。プレート型ヒーター方式による熱現像方式とは特開平11-133572号に記載の方法が好ましく、潜像を形成した熱現像感光材料を熱現像部にて加熱手段に接触させることにより可視像を得る熱現像装置であって、前記加熱手段がプレートヒーターからなり、かつ前記プレートヒーターの一方の面に沿って複数個の押えローラが対向配設され、前記押えローラと前記プレートヒーターとの間に前記熱現像感光材料を通過させて熱現像を行うことを特徴とする熱現像装置である。プレートヒーターを2～6段に分けて先端部については1～10℃程度温度を下げるのが好ましい。例えば、独立に温度制御できる4組のプレートヒーターを使用し、それぞれ112℃、119℃、121℃、120℃になるように制御する例が挙げられる。このような方法は特開昭54-30032号にも記載されており、熱現像感光材料に含有している水分

や有機溶媒を系外に除外させることができ、また、急激に熱現像感光材料が加熱されることでの熱現像感光材料の支持体形状の変化を抑えることもできる。

#### 【0312】

熱現像機の小型化および熱現像時間の短縮のためには、より安定なヒーター制御ができることが好ましく、また、1枚のシート感材を先頭部から露光開始し、後端部まで露光が終わらないうちに熱現像を開始することが望ましい。本発明に好ましい迅速処理ができるイメージャーは例えば特願2001-088832号および同-091114号に記載されている。このイメージャーを使用すれば例えば、107℃-121℃-121℃に制御された3段のプレート型ヒーターで14秒で熱現像処理ができ、1枚目の出力時間は約60秒に短縮することができる。このような迅速現像処理のためには高感度で、環境温度の影響を受けにくい熱現像感光材料を組み合わせ使用することが好ましい。

#### 【0313】

##### 3) システム

露光部及び熱現像部を備えた医療用のレーザーイメージャーとしては富士メディカルドライレーザーイメージャーFM-DPLを挙げることができる。FM-DPLに関しては、Fuji Medical Review No.8, page 39~55に記載されており、それらの技術は本発明の熱現像感光材料のレーザーイメージャーとして適用することは言うまでもない。また、DICOM規格に適応したネットワークシステムとして富士フィルムメディカル（株）が提案した「AD network」の中でのレーザーイメージャー用の熱現像感光材料としても適用することができる。

#### 【0314】

##### (本発明の用途)

本発明の熱現像感光材料は、銀画像による黑白画像を形成し、医療診断用の熱現像感光材料、工業写真用熱現像感光材料、印刷用熱現像感光材料、COM用の熱現像感光材料として使用されることが好ましい。

#### 【0315】

##### 【実施例】

以下、本発明を実施例によって具体的に説明するが、本発明はこれらに限定さ

れるものではない。

#### 実施例 1

##### 【0316】

#### 1. PET支持体の作成

##### 1) 製膜

テレフタル酸とエチレングリコールを用い、常法に従い固有粘度 $IV=0.66$ （フェノール/テトラクロルエタン=6/4（重量比）中 $25^{\circ}\text{C}$ で測定）のPETを得た。これをペレット化した後 $130^{\circ}\text{C}$ で4時間乾燥し、 $300^{\circ}\text{C}$ で熔融後T型ダイから押し出して急冷し、熱固定後の膜厚が $175\mu\text{m}$ になるような厚みの未延伸フィルムを作成した。

##### 【0317】

これを、周速の異なるロールを用い3.3倍に縦延伸、ついでテンターで4.5倍に横延伸を実施した。この時の温度はそれぞれ、 $110^{\circ}\text{C}$ 、 $130^{\circ}\text{C}$ であった。この後、 $240^{\circ}\text{C}$ で20秒間熱固定後これと同じ温度で横方向に4%緩和した。この後テンターのチャック部をスリットした後、両端にナール加工を行い、 $4\text{kg}/\text{cm}^2$ で巻き取り、厚み $175\mu\text{m}$ のロールを得た。

##### 【0318】

#### 2) 表面コロナ処理

ピラー社製ソリッドステートコロナ処理機6KVAモデルを用い、支持体の両面を室温下において20m/分で処理した。この時の電流、電圧の読み取り値から、支持体には $0.375\text{kV}\cdot\text{A}\cdot\text{分}/\text{m}^2$ の処理がなされていることがわかった。この時の処理周波数は9.6kHz、電極と誘電体ロールのギャップクリアランスは1.6mmであった。

##### 【0319】

#### 3) 下塗り

##### (1) 下塗層塗布液の作成

##### 処方①（感光層側下塗り層用）

高松油脂(株)製ペスレジンA-520(30質量%溶液)

59 g

ポリエチレングリコールモノノニルフェニルエーテル

(平均エチレンオキシド数=8.5) 10質量%溶液	5.4 g
綜研化学(株)製 MP-1000(ポリマー微粒子、平均粒径 $0.4\mu\text{m}$ )	0.91g
蒸留水	935ml

## 【0320】

## 処方② (バック面第1層用)

スチレン-ブタジエン共重合体ラテックス	158 g
(固形分40質量%、スチレン/ブタジエン重量比=68/32)	
2, 4-ジクロロ-6-ヒドロキシ-S-トリアジンナトリウム塩 (8質量% 水溶液)	20g
ラウリルベンゼンスルホン酸ナトリウムの1質量%水溶液	10ml
蒸留水	854ml

## 【0321】

## 処方③ (バック面側第2層用)

$\text{SnO}_2/\text{SbO}$ (9/1質量比、平均粒径 $0.038\mu\text{m}$ 、17質量%分散物)	84 g
ゼラチン(10質量%水溶液)	89.2 g
信越化学(株)製 メトロースTC-5(2質量%水溶液)	8.6g
綜研化学(株)製 MP-1000	0.01g
ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウムの1質量%水溶液	10ml
NaOH(1質量%)	6ml
プロキセル (ICI社製)	1ml
蒸留水	805ml

## 【0322】

## (2) 下塗り

上記厚さ $175\mu\text{m}$ の2軸延伸ポリエチレンテレフタレート支持体の両面それぞれに、上記コロナ放電処理を施した後、片面(感光性層面)に上記下塗り塗布液処方①をワイヤーバーでウェット塗布量が $6.6\text{ml}/\text{m}^2$ (片面当たり)になるように塗布して $180^\circ\text{C}$ で5分間乾燥し、ついでこの裏面(バック面)に上記下塗り塗布液処方②をワイヤーバーでウェット塗布量が $5.7\text{ml}/\text{m}^2$ になるように塗布して $180^\circ\text{C}$ で5分間乾燥し、更に裏面(バック面)に上記下塗り塗布液処方③をワイヤ

ーバーでウェット塗布量が $7.7\text{ml}/\text{m}^2$ になるように塗布して $180\text{ }^{\circ}\text{C}$ で6分間乾燥して下塗り支持体を作製した。

### 【0323】

#### 2. バック層

##### 1) バック面塗布液の調製

(ハレーション防止層塗布液の調製)

ゼラチン60g、ポリアクリルアミド24.5g、 $1\text{mol}/\text{l}$ の水酸化ナトリウム2.2g、単分散ポリメチルメタクリレート微粒子（平均粒子サイズ $8\mu\text{m}$ 、粒径標準偏差0.4）2.4g、ベンゾイソチアゾリノン0.08g、ポリスチレンスルホン酸ナトリウム0.3g、青色染料化合物-1を0.21g、黄色染料化合物-1を0.15g、アクリル酸/エチルアクリレート共重合ラテックス（共重合比5/95）8.3gを混合し、水にて全体を818mlとし、ハレーション防止層塗布液を調製した。

### 【0324】

(バック面保護層塗布液の調製)

容器を $40^{\circ}\text{C}$ に保温し、ゼラチン40g、流動パラフィン乳化物を流動パラフィンとして1.5g、ベンゾイソチアゾリノン35mg、 $1\text{mol}/\text{l}$ の苛性6.8g、*t*-オクチルフェノキシエトキシエタンスルホン酸ナトリウム0.5g、ポリスチレンスルホン酸ナトリウム0.27g、フッ素系界面活性剤（F-1）2%水溶液を5.4m、アクリル酸/エチルアクリレート共重合体（共重合質量比5/95）6.0g、N,N-エチレンビス（ビニルスルホンアセトアミド）2.0gを混合し、水で1000mlとしてバック面保護層塗布液とした。

### 【0325】

#### 2) バック面の各層の塗布

上記下塗り支持体のバック面側に、ハレーション防止層塗布液をゼラチン塗布量が $0.88\text{g}/\text{m}^2$ となるように、またバック面保護層塗布液をゼラチン塗布量が $1.2\text{g}/\text{m}^2$ となるように同時重層塗布し、乾燥し、バック層を作成した。

### 【0326】

#### 3. 画像形成層、中間層、および表面保護層

##### 3-1. 塗布用材料の準備

## 1) ハロゲン化銀乳剤の調製

## (ハロゲン化銀乳剤 1 の調製)

蒸留水 1420 ml に 1 質量% ヨウ化カリウム溶液 4.3 ml を加え、さらに 0.5 mol/L 濃度の硫酸を 3.5 ml、フタル化ゼラチン 36.7 g を添加した液をステンレス製反応壺中で攪拌しながら、42℃ に液温を保ち、硝酸銀 22.22 g に蒸留水を加え 195.6 ml に希釈した溶液 A とヨウ化カリウム 21.8 g を蒸留水にて容量 218 ml に希釈した溶液 B を一定流量で 9 分間かけて全量添加した。その後、3.5 質量% の過酸化水素水溶液を 10 ml 添加し、さらにベンゾイミダゾールの 10 質量% 水溶液を 10.8 ml 添加した。

## 【0327】

さらに、硝酸銀 51.86 g に蒸留水を加えて 317.5 ml に希釈した溶液 C とヨウ化カリウム 60 g を蒸留水にて容量 600 ml に希釈した溶液 D を、溶液 C は一定流量で 120 分間かけて全量添加し、溶液 D は pAg を 8.1 に維持しながらコントロールダブルジェット法で添加した。銀 1 モル当たり  $1 \times 10^{-4}$  モルになるよう六塩化イリジウム (III) 酸カリウム塩を溶液 C および溶液 D を添加しはじめてから 10 分後に全量添加した。また、溶液 C の添加終了の 5 秒後に六シアン化鉄 (II) カリウム水溶液を銀 1 モル当たり  $3 \times 10^{-4}$  モル全量添加した。0.5 mol/L 濃度の硫酸を用いて pH を 3.8 に調整し、攪拌を止め、沈降/脱塩/水洗工程をおこなった。1 mol/L 濃度の水酸化ナトリウムを用いて pH 5.9 に調整し、pAg 8.0 のハロゲン化銀分散物を作成した。

## 【0328】

上記ハロゲン化銀分散物を攪拌しながら 38℃ に維持して、0.34 質量% の 1,2-ベンゾイソチアゾリン-3-オンのメタノール溶液を 5 ml 加え、47℃ に昇温した。昇温の 20 分後にベンゼンチオスルホン酸ナトリウムをメタノール溶液で銀 1 モルに対して  $7.6 \times 10^{-5}$  モル加え、さらに 5 分後にテルル増感剤 B をメタノール溶液で銀 1 モル当たり  $2.9 \times 10^{-4}$  モル加えて 91 分間熟成した。

N、N'-ジヒドロキシー-N''-ジエチルメラミンの 0.8 質量% メタノール溶液 1.3 ml を加え、さらに 4 分後に、5-メチル-2-メルカプトベンゾイミ

ダゾールをメタノール溶液で銀1モル当たり  $4.8 \times 10^{-3}$ モル及び1-フェニルー2-ヘプチルー5-メルカプト-1, 3, 4-トリアゾールをメタノール溶液で銀1モルに対して  $5.4 \times 10^{-3}$ モル添加して、ハロゲン化銀乳剤1を作製した。

#### 【0329】

調製できたハロゲン化銀乳剤中の粒子は、平均球相当径  $0.040 \mu\text{m}$ 、球相当径の変動係数18%の純ヨウ化銀粒子であった。また  $\{001\}$ 、 $\{100\}$ 、 $\{101\}$  面を有する14面体粒子であり、X線粉末回折分析を用いて測定するとその $\gamma$ 相の比率は30%であった。粒子サイズ等は、電子顕微鏡を用い1000個の粒子の平均から求めた。

#### 【0330】

(ハロゲン化銀乳剤2の調製)

反応溶液の温度を65℃に変更し、2, 2'- (エチレンジチオ) ジエタノールの5%メタノール溶液5mlを溶液AとBの添加後に添加したこと、pAgを10.5に維持しながら溶液Dをコントロールドダブルジェット法で添加したこと、および化学増感時にテルル増感剤の添加3分後に臭化金酸を銀1モル当たり  $5 \times 10^{-4}$ モルとチオシアン酸カリウムを銀1モルあたり  $2 \times 10^{-3}$ モルを添加したこと以外は乳剤1と同様にしてハロゲン化銀乳剤2を作成した。

調製できたハロゲン化銀乳剤中の粒子は、投影面積の平均円相当径  $0.164 \mu\text{m}$ 、粒子厚み  $0.032 \mu\text{m}$ 、平均アスペクト比が5、平均球相当径  $0.11 \mu\text{m}$ 、球相当径の変動係数23%の純ヨウ化銀平板状粒子であった。X線粉末回折分析を用いて測定するとその $\gamma$ 相の比率は80%であった。粒子サイズ等は、電子顕微鏡を用い1000個の粒子の平均から求めた。

(ハロゲン化銀乳剤3の調製)

反応溶液の温度を27℃に変更したこと、pAgを10.2に維持しながら溶液Dをコントロールドダブルジェット法で添加したこと以外はハロゲン化銀乳剤1と全く同様にしてハロゲン化銀乳剤3を作成した。

調製できたハロゲン化銀乳剤中の粒子は、平均球相当径  $0.022 \mu\text{m}$ 、球相当



径の変動係数 17% の純ヨウ化銀粒子であった。また (001)、 $\{1(-1)0\}$ 、 $\{101\}$  面を有する 12 面体粒子であり、X 線粉末回折分析を用いて測定するとほぼ  $\beta$  相からなる沃化銀であった。粒子サイズ等は、電子顕微鏡を用い 1000 個の粒子の平均から求めた。

### 【0331】

(塗布液用混合乳剤 A の調製)

ハロゲン化銀乳剤 1 とハロゲン化銀乳剤 2 とハロゲン化銀乳剤 3 を銀モル比として 5 : 2 : 3 になる量を溶解し、ベンゾチアゾリウムヨーダイドを 1 質量% 水溶液にて銀 1 モル当たり  $7 \times 10^{-3}$  モル添加した。さらに塗布液用混合乳剤 1 kg あたりハロゲン化銀の含有量が銀として 38.2 g となるように加水し、塗布液用混合乳剤 1 kg あたり 0.34 g となるように 1-(3-メチルウレイドフェニル)-5-メルカプトテトラゾールを添加した。

さらに「1 電子酸化されて生成する 1 電子酸化体が 1 電子もしくはそれ以上の電子を放出し得る化合物」として、化合物 2 と 20 と 26 をそれぞれハロゲン化銀の銀 1 モル当たり  $2 \times 10^{-3}$  モルになる量を添加した。

### 【0332】

#### 2) 脂肪酸銀分散物の調製

(再結晶ベヘン酸の調製)

ヘンケル社製ベヘン酸 (製品名 Edenor C22-85R) 100kg を、1200kg のイソプロピルアルコールにまぜ、50℃ で溶解し、10  $\mu$  m のフィルターで濾過した後、30℃ まで、冷却し、再結晶を行った。再結晶をする際の、冷却スピードは、3℃/時間 にコントロールした。得られた結晶を遠心濾過し、100kg のイソプロピルアルコールでかけ洗いを実施した後、乾燥を行った。得られた結晶をエステル化して GC-FID 測定をしたところ、ベヘン酸含有率は 96 モル%、それ以外にリグノセリン酸が 2 モル%、アラキジン酸が 2 モル%、エルカ酸 0.001 モル% 含まれていた。

### 【0333】

(脂肪酸銀分散物の調製)

再結晶ベヘン酸 88kg、蒸留水 422L、5mol/L 濃度の NaOH 水溶液 49.2L、t-ブチ

ルアルコール120Lを混合し、75℃にて1時間攪拌し反応させ、ベヘン酸ナトリウム溶液Bを得た。別に、硝酸銀40.4kgの水溶液206.2L (pH4.0) を用意し、10℃にて保温した。635Lの蒸留水と30Lの t -ブチルアルコールを入れた反応容器を30℃に保温し、十分に攪拌しながら先のベヘン酸ナトリウム溶液の全量と硝酸銀水溶液の全量を流量一定でそれぞれ93分15秒と90分かけて添加した。このとき、硝酸銀水溶液添加開始後11分間は硝酸銀水溶液のみが添加されるようにし、そのあとベヘン酸ナトリウム溶液を添加開始し、硝酸銀水溶液の添加終了後14分15秒間はベヘン酸ナトリウム溶液のみが添加されるようにした。このとき、反応容器内の温度は30℃とし、液温度が一定になるように外温コントロールした。また、ベヘン酸ナトリウム溶液の添加系の配管は、2重管の外側に温水を循環させる事により保温し、添加ノズル先端の出口の液温度が75℃になるよう調製した。また、硝酸銀水溶液の添加系の配管は、2重管の外側に冷水を循環させることにより保温した。ベヘン酸ナトリウム溶液の添加位置と硝酸銀水溶液の添加位置は攪拌軸を中心として対称的な配置とし、また反応液に接触しないような高さに調製した。

#### 【 0 3 3 4 】

ベヘン酸ナトリウム溶液を添加終了後、そのままの温度で20分間攪拌放置し、30分かけて35℃に昇温し、その後210分熟成を行った。熟成終了後直ちに、遠心濾過で固形分を濾別し、固形分を濾過水の伝導度が $30\mu\text{S/cm}$ になるまで水洗した。こうして脂肪酸銀塩を得た。得られた固形分は、乾燥させないでウェットケーキとして保管した。

#### 【 0 3 3 5 】

得られたベヘン酸銀粒子の形態を電子顕微鏡撮影により評価したところ、平均値で $a=0.21\mu\text{m}$ 、 $b=0.4\mu\text{m}$ 、 $c=0.4\mu\text{m}$ 、平均アスペクト比2.1、球相当径の変動係数11%の結晶であった。(a, b, cは本文の規定)

#### 【 0 3 3 6 】

乾燥固形分260kg相当のウェットケーキに対し、ポリビニルアルコール（商品名：PVA-217）19.3kgおよび水を添加し、全体量を1000kgとしてからディゾルバー羽根でスラリー化し、更にパイプラインミキサー（みづほ工業製：PM-10

型) で予備分散した。

### 【 0 3 3 7 】

次に予備分散済みの原液を分散機（商品名：マイクロフルイダイザーM-610、マイクロフルイデックス・インターナショナル・コーポレーション製、Z型インタラクシオンチャンバー使用）の圧力を1150kg/cm<sup>2</sup>に調節して、三回処理し、ベヘン酸銀分散物を得た。冷却操作は蛇管式熱交換器をインタラクシオンチャンバーの前後に各々装着し、冷媒の温度を調節することで18℃の分散温度に設定した。

### 【 0 3 3 8 】

#### 3) 還元剤分散物の調製

（還元剤-1分散物の調製）

還元剤-1（2,2'-メチレンビス-(4-エチル-6-tert-ブチルフェノール)）10kgと変性ポリビニルアルコール（クラレ(株)製、ポバールMP203）の10質量%水溶液16kgに、水10kgを添加して、良く混合してスラリーとした。このスラリーをダイアフラムポンプで送液し、平均直径0.5mmのジルコニアビーズを充填した横型サンドミル(UVM-2:アイメックス(株)製)にて3時間分散したのち、ベンゾイソチアゾリノンナトリウム塩0.2gと水を加えて還元剤の濃度が25質量%になるように調製した。この分散液を60℃で5時間加熱処理し、還元剤-1分散物を得た。こうして得た還元剤分散物に含まれる還元剤粒子はメジアン径0.40μm、最大粒子径1.4μm以下であった。得られた還元剤分散物は孔径3.0μmのポリプロピレン製フィルターにてろ過を行い、ゴミ等の異物を除去して収納した。

### 【 0 3 3 9 】

（還元剤-2分散物の調製）

還元剤-2（6,6'-ジ-tert-ブチル-4,4'-ジメチル-2,2'-ブチリデンジフェノール）10kgと変性ポリビニルアルコール（クラレ(株)製、ポバールMP203）の10質量%水溶液16kgに、水10kgを添加して、良く混合してスラリーとした。このスラリーをダイアフラムポンプで送液し、平均直径0.5mmのジルコニアビーズを充填した横型サンドミル(UVM-2:アイメックス(株)製)にて3時間30分分散したのち、ベンゾイソチアゾリノンナトリウム塩0.2gと水を加えて還元剤の濃度が25質量

%になるように調製した。この分散液を40℃で1時間加熱した後、引き続いてさらに80℃で1時間加熱処理し、還元剤—2分散物を得た。こうして得た還元剤分散物に含まれる還元剤粒子はメジアン径 $0.50\mu\text{m}$ 、最大粒子径 $1.6\mu\text{m}$ 以下であった。得られた還元剤分散物は孔径 $3.0\mu\text{m}$ のポリプロピレン製フィルターにてろ過を行い、ゴミ等の異物を除去して収納した。

#### 【0340】

##### 4) 水素結合性化合物分散物の調製

水素結合性化合物—1 (トリ (4-*t*-ブチルフェニル) ホスフィンオキシド) 10kgと変性ポリビニルアルコール (クラレ(株)製、ポバールMP203) の10質量%水溶液16kgに、水10kgを添加して、良く混合してスラリーとした。このスラリーをダイヤフラムポンプで送液し、平均直径0.5mmのジルコニアビーズを充填した横型サンドミル(UVM-2: アイメックス (株) 製)にて4時間分散したのち、ベンゾイソチアゾリノンナトリウム塩0.2gと水を加えて水素結合性化合物の濃度が25質量%になるように調製した。この分散液を40℃で1時間加熱した後、引き続いてさらに80℃で1時間加温し、水素結合性化合物—1分散物を得た。こうして得た水素結合性化合物分散物に含まれる水素結合性化合物粒子はメジアン径 $0.45\mu\text{m}$ 、最大粒子径 $1.3\mu\text{m}$ 以下であった。得られた水素結合性化合物分散物は孔径 $3.0\mu\text{m}$ のポリプロピレン製フィルターにてろ過を行い、ゴミ等の異物を除去して収納した。

#### 【0341】

##### 5) 現像促進剤分散物、色調調整剤分散物の調製

(現像促進剤—1分散物の調製)

現像促進剤—1を10kgと変性ポリビニルアルコール (クラレ(株)製、ポバールMP203) の10質量%水溶液20kgに、水10kgを添加して、良く混合してスラリーとした。このスラリーをダイヤフラムポンプで送液し、平均直径0.5mmのジルコニアビーズを充填した横型サンドミル(UVM-2: アイメックス (株) 製)にて3時間30分分散したのち、ベンゾイソチアゾリノンナトリウム塩0.2gと水を加えて現像促進剤の濃度が20質量%になるように調製し、現像促進剤—1分散物を得た。こうして得た現像促進剤分散物に含まれる現像促進剤粒子はメジアン径 $0.48\mu\text{m}$ 、

最大粒子径 $1.4\mu\text{m}$ 以下であった。得られた現像促進剤分散物は孔径 $3.0\mu\text{m}$ のポリプロピレン製フィルターにてろ過を行い、ゴミ等の異物を除去して収納した。

#### 【0342】

(現像促進剤-2 および色調調整剤-1 の固体分散物)

現像促進剤-2 および色調調整剤-1 の固体分散物についても現像促進剤-1 と同様の方法により分散し、それぞれ20質量%、15質量%の分散液を得た。

#### 【0343】

##### 6) ポリハロゲン化合物分散物の調製

(有機ポリハロゲン化合物-1 分散物の調製)

有機ポリハロゲン化合物-1 (トリブロモメタンスルホニルベンゼン) 10kgと変性ポリビニルアルコール (クラレ(株)製ポバールMP203) の20質量%水溶液10kgと、トリイソプロピルナフタレンスルホン酸ナトリウムの20質量%水溶液0.4kgと、水14kgを添加して、良く混合してスラリーとした。このスラリーをダイアフラムポンプで送液し、平均直径0.5mmのジルコニアビーズを充填した横型サンドミル(UVM-2:アイメックス(株)製)にて5時間分散したのち、ベンゾイソチアゾリノンナトリウム塩0.2gと水を加えて有機ポリハロゲン化合物の濃度が30質量%になるように調製し、有機ポリハロゲン化合物-1 分散物を得た。こうして得たポリハロゲン化合物分散物に含まれる有機ポリハロゲン化合物粒子はメジアン径 $0.41\mu\text{m}$ 、最大粒子径 $2.0\mu\text{m}$ 以下であった。得られた有機ポリハロゲン化合物分散物は孔径 $10.0\mu\text{m}$ のポリプロピレン製フィルターにてろ過を行い、ゴミ等の異物を除去して収納した。

#### 【0344】

(有機ポリハロゲン化合物-2 分散物の調製)

有機ポリハロゲン化合物-2 (N-ブチル-3-トリブロモメタンスルホニルベンゾアミド) 10kgと変性ポリビニルアルコール (クラレ(株)製ポバールMP203) の10質量%水溶液20kgと、トリイソプロピルナフタレンスルホン酸ナトリウムの20質量%水溶液0.4kgを添加して、良く混合してスラリーとした。このスラリーをダイアフラムポンプで送液し、平均直径0.5mmのジルコニアビーズを充填した横型サンドミル(UVM-2:アイメックス(株)製)にて5時間分散したのち、ベ

ンゾイソチアゾリノンナトリウム塩0.2gと水を加えて有機ポリハロゲン化合物の濃度が30質量%になるように調製した。この分散液を40℃で5時間加温し、有機ポリハロゲン化合物—2分散物を得た。こうして得たポリハロゲン化合物分散物に含まれる有機ポリハロゲン化合物粒子はメジアン径 $0.40\mu\text{m}$ 、最大粒子径 $1.3\mu\text{m}$ 以下であった。得られた有機ポリハロゲン化合物分散物は孔径 $3.0\mu\text{m}$ のポリプロピレン製フィルターにてろ過を行い、ゴミ等の異物を除去して収納した。

#### 【0345】

##### 7) フタラジン化合物溶液の調製

8kgのクラレ(株)製変性ポリビニルアルコールMP203を水174.57kgに溶解し、次いでトリイソプロピルナフタレンスルホン酸ナトリウムの20質量%水溶液3.15kgとフタラジン化合物—1(6-イソプロピルフタラジン)の70質量%水溶液14.28kgを添加し、フタラジン化合物—1の5質量%溶液を調製した。

#### 【0346】

##### 8) メルカプト化合物の調製

(メルカプト化合物—1水溶液の調製)

メルカプト化合物—1(1-(3-スルホフェニル)-5-メルカプトテトラゾールナトリウム塩)7gを水993gに溶解し、0.7質量%の水溶液とした。

#### 【0347】

(メルカプト化合物—2水溶液の調製)

メルカプト化合物—2(1-(3-メチルウレイドフェニル)-5-メルカプトテトラゾール)20gを水980gに溶解し、2.0質量%の水溶液とした。

#### 【0348】

##### 9) 顔料—1分散物の調製

C.I.Pigment Blue 60を64gと花王(株)製デモールNを6.4gに水250gを添加し良く混合してスラリーとした。平均直径0.5mmのジルコニアビーズ800gを用意してスラリーと一緒にベッセルに入れ、分散機(1/4Gサンドグラインダーミル:アイメックス(株)製)にて25時間分散し、水を加えて顔料の濃度が5質量%になるように調製して顔料—1分散物を得た。こうして得た顔料分散物に含まれる顔

料粒子は平均粒径 $0.21\mu\text{m}$ であった。

### 【0 3 4 9】

#### 1 0) バインダー液の調製

バインダーとしては、前記合成例で示した例示化合物 (P-1)、(P-2)、(P-4) のポリマーラテックスのそれぞれを、25質量%  $\text{NH}_4\text{OH}$  を用いて pH 8.35 に調整して用いた。その後、孔径  $1.0\mu\text{m}$  のポリプロピレン製フィルターにてろ過を行い、ゴミ等の異物を除去して収納し、固形分濃度 44 質量% のバインダー液を調製した。

同様にして、表 1 に示す本発明による他のポリマーラテックスも合成し、バインダー液を調製した。

### 【0 3 5 0】

#### 3-2. 塗布液の調整

##### 1) 画像形成層塗布液-1の調製

上記で得た脂肪酸銀分散物 1000g、水 276ml に顔料-1 分散物、有機ポリハロゲン化合物-1 分散物、有機ポリハロゲン化合物-2 分散物、フタラジン化合物-1 溶液、バインダーラテックス液 (表 1 に示す)、還元剤-1 分散物、還元剤-2 分散物、水素結合性化合物-1 分散物、現像促進剤-1 分散物、現像促進剤-2 分散物、色調調整剤-1 分散物、メルカプト化合物-1 水溶液、メルカプト化合物-2 水溶液を順次添加し、塗布直前にハロゲン化銀混合乳剤 A を添加して良く混合した画像形成層塗布液をそのままコーティングダイへ送液し、塗布した。

### 【0 3 5 1】

##### 2) 中間層塗布液の調製

ポリビニルアルコール PVA-205 (クラレ (株) 製) 1000g、顔料-1 分散物 272g、メチルメタクリレート/スチレン/ブチルアクリレート/ヒドロキシエチルメタクリレート/アクリル酸共重合体 (共重合重量比 64/9/20/5/2) ラテックス 19 質量% 液 4200 ml にエアロゾール OT (アメリカンサイアナミド社製) の 5 質量% 水溶液を 27ml、フタル酸二アンモニウム塩の 20 質量% 水溶液を 135ml、総量 10000g になるように水を加え、pH が 7.5 になるように NaOH で調整して中間層塗布液とし、 $9.1\text{ml}/\text{m}^2$  になるようにコーティングダイへ送液した。

塗布液の粘度はB型粘度計40℃ (No.1ローター、60rpm) で58[mPa・s]であった。

### 【0352】

#### 3) 表面保護層第1層塗布液の調製

イナートゼラチン64gを水に溶解し、メチルメタクリレート/スチレン/ブチルアクリレート/ヒドロキシエチルメタクリレート/アクリル酸共重合体(共重合重量比64/9/20/5/2)ラテックス19.0質量%液112g、フタル酸の15質量%メタノール溶液を30ml、4-メチルフタル酸の10質量%水溶液23ml、0.5mol/L濃度の硫酸を28ml、エアロゾールOT(アメリカンサイアナミド社製)の5質量%水溶液を5ml、フェノキシエタノール0.5g、ベンゾイソチアゾリノン0.1gを加え、総量750gになるように水を加えて塗布液とし、4質量%のクロムみょうばん26mlを塗布直前にスタチックミキサーで混合したものを18.6ml/m<sup>2</sup>になるようにコーティングダイへ送液した。

塗布液の粘度はB型粘度計40℃ (No.1ローター、60rpm) で20[mPa・s]であった。

### 【0353】

#### 4) 表面保護層第2層塗布液の調製

イナートゼラチン80gを水に溶解し、メチルメタクリレート/スチレン/ブチルアクリレート/ヒドロキシエチルメタクリレート/アクリル酸共重合体(共重合重量比64/9/20/5/2)ラテックス27.5質量%液102g、フッ素系界面活性剤(F-1)の2質量%溶液を5.4ml、フッ素系界面活性剤(F-2)の2質量%水溶液を5.4ml、エアロゾールOT(アメリカンサイアナミド社製)の5質量%溶液を23ml、ポリメチルメタクリレート微粒子(平均粒径0.7μm)4g、ポリメチルメタクリレート微粒子(平均粒径4.5μm)21g、4-メチルフタル酸1.6g、フタル酸4.8g、0.5mol/L濃度の硫酸44ml、ベンゾイソチアゾリノン10mgに総量650gとなるよう水を添加して、4質量%のクロムみょうばんと0.67質量%のフタル酸を含有する水溶液445mlを塗布直前にスタチックミキサーで混合したものを表面保護層塗布液とし、8.3ml/m<sup>2</sup>になるようにコーティングダイへ送液した。

塗布液の粘度はB型粘度計40℃ (No.1ローター、60rpm) で19[mPa・s]であっ



た。

### 【0354】

#### 3-3. 熱現像感光材料の作成

バック面と反対の面に下塗り面から画像形成層、中間層、表面保護層第1層、表面保護層第2層の順番でスライドビード塗布方式にて同時重層塗布し、熱現像感光材料の試料を作成した。このとき、画像形成層と中間層は31℃に、表面保護層第1層は36℃に、表面保護層第2層は37℃に温度調整した。

### 【0355】

【表1】

試料No	ポリマーラテックス	写真性能			
		fog	感度	Dmax	備考
1	P-1	0.16	0.0	4.56	本発明
2	P-2	0.16	0.01	4.55	〃
3	P-4	0.16	0.01	4.50	〃
4	P-5	0.16	0.0	4.58	〃
5	P-6	0.16	-0.01	4.52	〃
6	P-11	0.16	0.0	4.59	〃
7	P-18	0.16	0.01	4.55	〃
8	P-20	0.16	0.0	4.57	〃

### 【0356】

画像形成層の各化合物の塗布量 (g/m<sup>2</sup>) は以下の通りである。

ベヘン酸銀	5.27
顔料(C.I.Pigment Blue 60)	0.036
ポリハロゲン化合物-1	0.09
ポリハロゲン化合物-2	0.14
フタラジン化合物-1	0.18
ポリマーラテックス (表1に記載)	9.43
還元剤-1	0.55
還元剤-2	0.22
水素結合性化合物-1	0.28
現像促進剤-1	0.025

現像促進剤－ 2	0 . 0 2 0
色調調整剤－ 1	0 . 0 0 8
メルカプト化合物－ 1	0 . 0 0 2
メルカプト化合物－ 2	0 . 0 0 6
ハロゲン化銀（A gとして）	0 . 0 4 6

**【 0 3 5 7 】**

塗布乾燥条件は以下のとおりである。

支持体は塗布前にイオン風にて除電し、塗布はスピード160m/minで行った。塗布乾燥条件は各試料に対して以下の範囲で調整し、もっとも安定した面状が得られる条件に設定した。

コーティングダイ先端と支持体との間隙を0.10～0.30mm。

減圧室の圧力を大気圧に対して196～882Pa低く設定。

引き続きチリングゾーンにて、乾球温度10～20℃の風にて塗布液を冷却。

無接触型搬送して、つるまき式無接触型乾燥装置にて、乾球温度23～45℃、湿球温度15～21℃の乾燥風で乾燥。

乾燥後、25℃で湿度40～60％RHで調湿。

引き続き、膜面を70～90℃になるように加熱し、加熱後、膜面を25℃まで冷却した。

**【 0 3 5 8 】**

作製された熱現像感光材料のマット度はベック平滑度で感光性層面側が550秒、バック面が130秒であった。また、感光層面側の膜面のpHを測定したところ6.0であった。

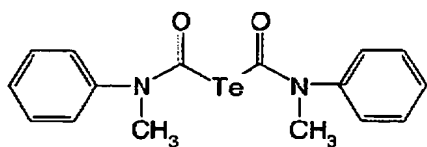
**【 0 3 5 9 】**

以下に本発明の実施例で用いた化合物の化学構造を示す。

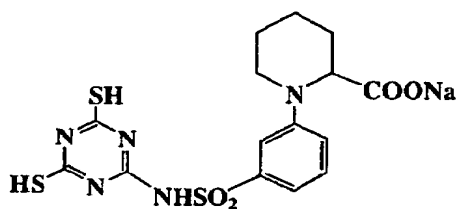
**【 0 3 6 0 】**

## 【化 3 3】

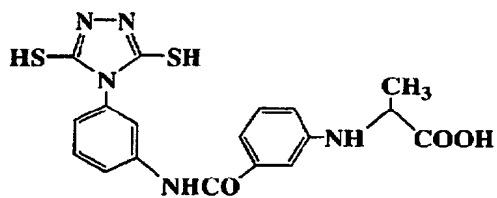
テルル増感剤 C



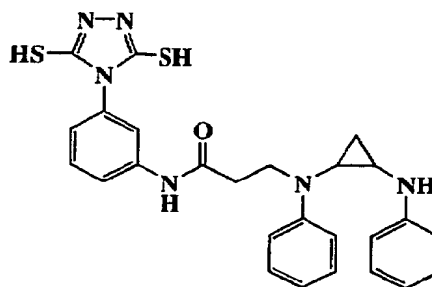
1 電子酸化されて生成する 1 電子酸化体が 1 電子もしくはそれ以上の電子を放出しうる化合物 2



1 電子酸化されて生成する 1 電子酸化体が 1 電子もしくはそれ以上の電子を放出しうる化合物 2 0



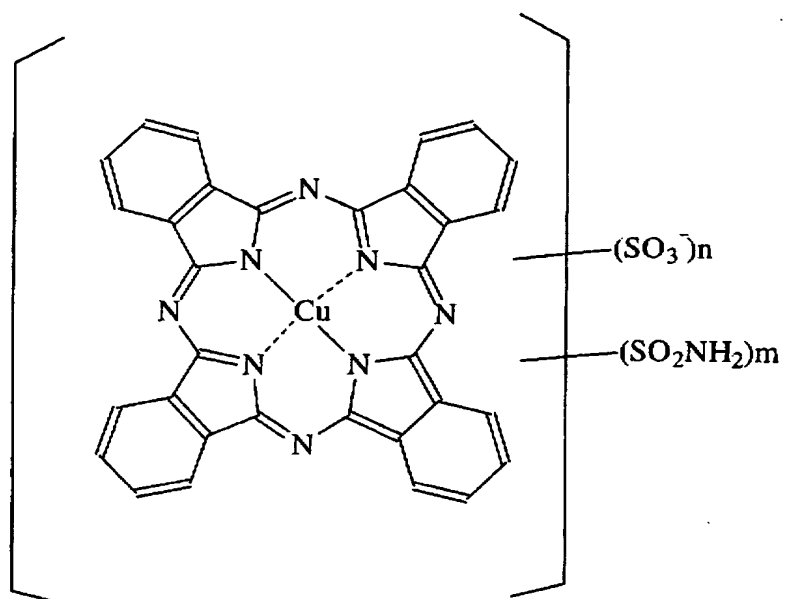
1 電子酸化されて生成する 1 電子酸化体が 1 電子もしくはそれ以上の電子を放出しうる化合物 2 6



## 【0 3 6 1】

## 【化 3 4】

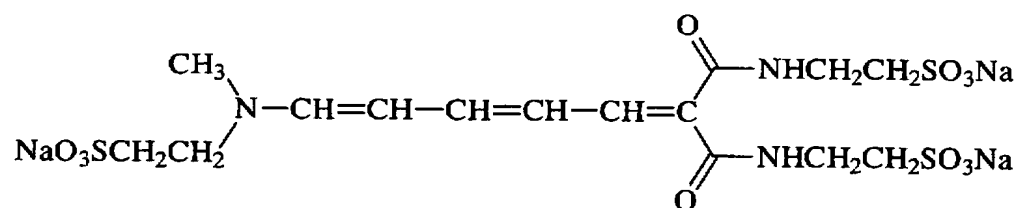
## 青色染料化合物 - 1



$$n = 1 \sim 3$$

$$m = 1 \sim 3$$

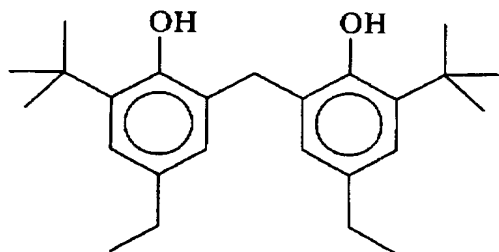
## 黄色染料化合物 - 1



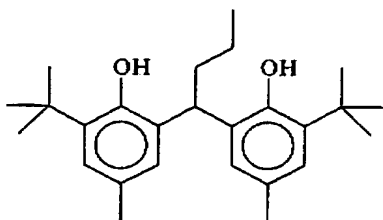
【 0 3 6 2 】

【化 3 5】

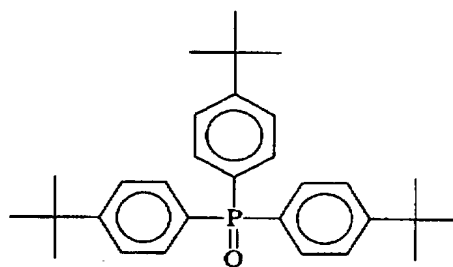
(還元剤 - 1)



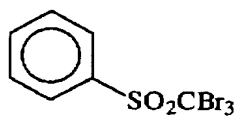
(還元剤 - 2)



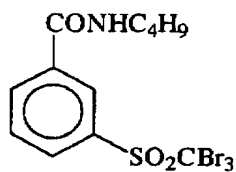
(水素結合性化合物 - 1)



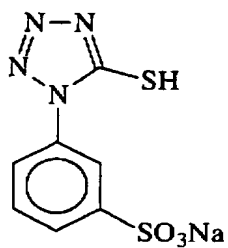
(ポリハロゲン化合物 - 1)



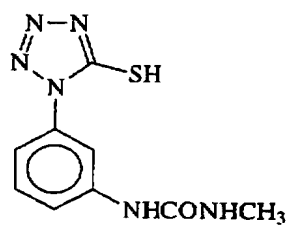
(ポリハロゲン化合物 - 2)



(メルカプト化合物 - 1)



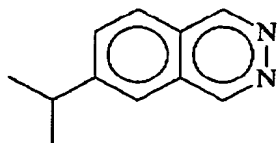
(メルカプト化合物 - 2)



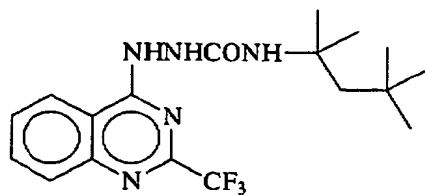
【 0 3 6 3 】

## 【化 3 6】

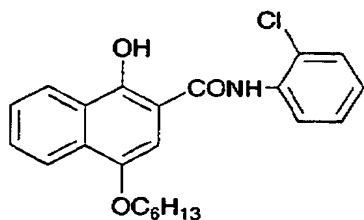
(フタラジン化合物-1)



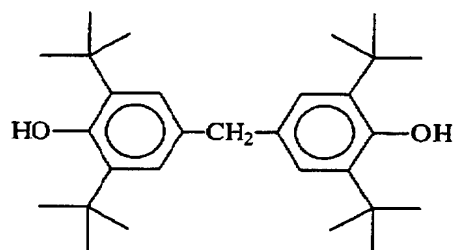
(現像促進剤-1)



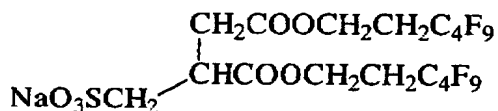
(現像促進剤-2)



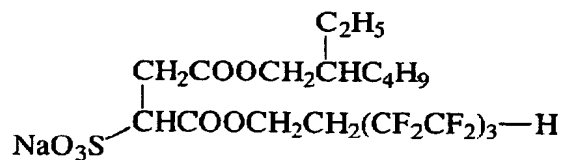
(色調調整剤-1)



(F-1)



(F-2)



## 【0 3 6 4】

## 4. 写真性能の評価

## 4-1. 準備

得られた試料は半切サイズに切断し、25℃50%RHの環境下で以下の包装材料に包装し、2週間常温下で保管した後、以下の評価を行った。

(包装材料)

PET 10 $\mu$ m/PE 12 $\mu$ m/アルミ箔9 $\mu$ m/Ny 15 $\mu$ m/カーボン3%を含むポリエチレン50 $\mu$ m

酸素透過率: 0.02ml/atm $\cdot$ m<sup>2</sup> $\cdot$ 25℃ $\cdot$ day、水分透過率: 0.10g/atm $\cdot$ m<sup>2</sup> $\cdot$ 25℃ $\cdot$

day。

### 【0365】

#### 4-2. 露光と熱現像

試料は富士メディカルドライレーザーイメージャーFM-DP Lの露光部に半導体レーザー光源として日亜化学工業のNLHV3000E半導体レーザーを実装し、ビーム径を $100\mu\text{m}$ に絞った。レーザー光の感光材料面での照度を0および $1\text{mW}/\text{mm}^2 \sim 1000\text{mW}/\text{mm}^2$ の間で変化させて $10^{-6}$ 秒で露光を行った。レーザー光の発振波長は $405\text{nm}$ であった。熱現像は4枚のパネルヒーターを $112^\circ\text{C} - 118^\circ\text{C} - 120^\circ\text{C} - 120^\circ\text{C}$ に設定し、搬送速度を速めて合計14秒になるように現像した。得られた画像の評価を濃度計により行った。

### 【0366】

#### 4-3. 評価項目

##### ①かぶり (fog)

未露光部の光学濃度をマクベス濃度形で測定した。

##### ②感度の評価

画像の光学濃度3.2を与えるレーザー出力の逆数の対数を求め、試料No. 1との差で表した。試料No. 1の光学濃度3.2を与えるレーザー出力値は $15\text{mW}$ であった。

##### ③最高濃度 (Dmax)

露光量を増やして飽和した光学濃度をDmaxとした。

### 【0367】

結果を表1に示した。本発明の試料は、上記半導体レーザーによる露光で描画できる十分な感度を有し、かぶりが低く、高い光学濃度の画像を与えた。

### 【0368】

#### 実施例2

本発明の効果を本発明以外のポリマーラテックスと比較した。

### 【0369】

(比較のポリマーラテックスの調製)

比較のポリマーラテックスとして、SBRラテックスを以下のようにして調製

した。

ガスモノマー反応装置（耐圧硝子工業（株）製 T A S - 2 J 型）の重合釜に、蒸留水 287 g、界面活性剤（パイオニン A - 43 - S（竹本油脂（株）製）：固形分 48.5%）7.73 g、1 mol / リットル N a O H 14.06 ml、エチレンジアミン 4 酢酸 4 ナトリウム塩 0.15 g、スチレン 255 g、アクリル酸 11.25 g、tert - ドデシルメルカプタン 3.0 g を入れ、反応容器を密閉し攪拌速度 200 rpm で攪拌した。真空ポンプで脱気し窒素ガス置換を数回繰返した後に、1,3 - ブタジエン 108.75 g を圧入して内温 60℃ まで昇温した。ここに過硫酸アンモニウム 1.875 g を水 50 ml に溶解した液を添加し、そのまま 5 時間攪拌した。さらに 90℃ に昇温して 3 時間攪拌し、反応終了後内温が室温になるまで下げた後、1 mol / リットルの N a O H と N H<sub>4</sub>O H を用いて N a<sup>+</sup>イオン : N H<sub>4</sub><sup>+</sup>イオン = 1 : 5.3（モル比）になるように添加処理し、pH 8.4 に調整した。その後、孔径 1.0 μm のポリプロピレン製フィルターにてろ過を行い、ゴミ等の異物を除去して収納し、S B R ラテックスを 774.7 g 得た。イオンクロマトグラフィーによりハロゲンイオンを測定したところ、塩化物イオン濃度 3 ppm であった。高速液体クロマトグラフィーによりキレート剤の濃度を測定した結果、145 ppm であった。

#### 【0370】

上記ラテックスは平均粒径 90 nm、T g = 17℃、固形分濃度 44 質量%、25℃60%RH における平衡含水率 0.6 質量%、イオン伝導度 4.80 mS/cm（イオン伝導度の測定は東亜電波工業（株）製伝導度計 CM-30S 使用し、ラテックス原液（44 質量%）を 25℃ にて測定）、pH 8.4

#### 【0371】

（試料の作成）

実施例 1 の試料 1 において、有機ポリハロゲン化合物の添加量のみを表 2 に示すように変えた試料 21 ~ 24 を作成した。

実施例 1 の試料 1 において、画像形成層バインダーとして比較のポリマーラテックスを用いて、有機ポリハロゲン化合物の添加量を表 2 に示すように変えた比較試料 25 ~ 28 を作成した。



## 【0372】

【表2】

試料No	ポリマーラテックス	ポリハロゲン化合物-1 (g/m <sup>2</sup> )	ポリハロゲン化合物-2 (g/m <sup>2</sup> )	備考
21	P-1	0.09	0.14	本発明
22	"	0.07	0.11	"
23	"	0.05	0.08	"
24	"	0.04	0.06	"
25	比較のポリマーラテックス	0.09	0.14	比較例
26	"	0.07	0.11	"
27	"	0.05	0.08	"
28	"	0.04	0.06	"

## 【0373】

(性能評価)

実施例1と同様に写真性能を評価した。

また、次の画像保存性の評価を行った。

## ①画像保存性の評価-1

画像保存性の評価は、熱現像後の画像記録材料を60℃、相対湿度40%の条件下で10日間保存し、その前後での白地部の濃度変化( $\Delta D_{min}$ )を測定した。

## ②画像保存性の評価-2

<生理食塩水を付着させた後の暗熱かぶりの評価>

熱現像後の画像記録材料を生理食塩水に1分間浸漬し、乾燥させた後60℃、相対湿度40%の条件下で4日間保存し、その前後での白地部の濃度変化( $\Delta D_{min}$ )を測定した。

## 【0374】

結果を表3に示した。

表より明らかなように、本発明の試料は、有機ポリハロゲン化合物の添加量が比較的少ない量で、高感度で、画像保存性が優れることがわかった。

## 【0375】

【表 3】

試料No	写真性能			暗熱画像保存性	生理食塩水テスト	備考
	fog	感度	Dmax	$\Delta D_{min}$	$\Delta D_{min}$	
21	0.16	0	4.56	0.05	0.07	本発明
22	0.16	0.03	4.62	0.06	0.09	〃
23	0.16	0.06	4.68	0.08	0.11	〃
24	0.16	0.1	4.7	0.09	0.13	〃
25	0.16	0.02	4.28	0.15	0.42	比較例
26	0.16	0.05	4.32	0.22	0.65	〃
27	0.16	0.07	4.35	0.35	0.79	〃
28	0.16	0.11	4.4	0.59	0.98	〃

【 0 3 7 6 】

## 【発明の効果】

本発明によれば、高感度で、画像保存性に優れた熱現像感光材料が提供される。

。

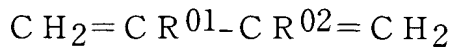
【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 高感度で画像保存性に優れた熱現像感光材料を提供する。

【解決手段】 支持体の同一面上に感光性ハロゲン化銀、非感光性有機銀塩、還元剤、及びバインダーを含有する熱現像感光材料において、該感光性ハロゲン化銀のヨウ化銀含有率が5モル%以上100モル%以下であり、該バインダーとして下記一般式(M)で表されるモノマーを10質量%以上70質量%以下共重合したポリマーラテックスを含有することを特徴とする熱現像感光材料。

一般式(M)



式中、R<sup>01</sup>は、水素原子、炭素数1～6のアルキル基、ハロゲン原子、シアノ基を表し、R<sup>02</sup>は、炭素数1～6のアルキル基、ハロゲン原子、シアノ基を表す。

(R<sup>01</sup>およびR<sup>02</sup>は、水素原子、炭素数1～6のアルキル基、ハロゲン原子、シアノ基より選ばれる基であり、但し、R<sup>01</sup>およびR<sup>02</sup>が同時に水素原子であることはない。)

【選択図】 なし

特願 2 0 0 3 - 0 0 4 0 4 6

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[ 0 0 0 0 0 5 2 0 1 ]

1. 変更年月日

1 9 9 0 年 8 月 1 4 日

[変更理由]

新規登録

住 所

神奈川県南足柄市中沼 2 1 0 番地

氏 名

富士写真フイルム株式会社